

Bildpotentialresonanzen der Aluminium-(100)-Oberfläche

Dipl. Phys.
Matthias Winter
aus Hamburg

Marburg/Lahn 2011

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Physik

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Eingereicht am 16. Juni 2011

Als Dissertation angenommen am 5. Juli 2011

Mündliche Prüfung am 8. Juli 2011

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Peter Thomas


Hochschulkennziffer: 1180

WINTER, Matthias:

Bildpotentialresonanzen der Aluminium-(100)-Oberfläche,
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2011

Version zur digitalen Veröffentlichung

Textsatz durch den Autor mit \LaTeX

Schriftbild: Linux Libertine und Linux Biolinum 

Für Theresa

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	xv
Abstract	xvii
1 Motivation	1
2 Physikalischer Hintergrund	5
2.1 Einfache Metalle	6
2.1.1 Bandstruktur von Aluminium	6
2.2 Bildpotential	9
2.2.1 Bildpotentialzustände	10
2.2.2 Ansatz der Mehrfachstreuung	11
2.2.3 Shockley-Zustand	13
2.2.4 Bildpotentialresonanzen	14
2.2.5 Modellpotentiale	16
2.2.6 Lebensdauern	18
2.3 Zwei-Niveau-Systeme	20
2.3.1 Optisch gekoppelte Zustände	22
2.3.2 Näherung rotierender Wellen	24
2.3.3 Phänomenologische Lebensdauer	25
2.3.4 Nicht-Eigenzustände	26
2.3.5 Mehr als zwei Niveaus	27
2.4 Fano-Effekt	28
2.4.1 Gefangene Resonanzen	31
2.4.2 Fano-Effekt bei Rydberg-Serien	33
2.5 Experimentelle Methoden	33
2.5.1 Zweiphotonen-Photoemission (2PPE)	34
2.5.2 Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)	39
2.5.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	40
2.5.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	40

3	Experimenteller Aufbau	43
3.1	Probe und Probenhalterungen	43
3.2	Kryostaten	44
3.3	Manipulator	45
3.4	Präparationskammer	45
3.4.1	Kammer	45
3.4.2	Dosiersystem	47
3.4.3	Pumpen	48
3.5	ZAPES-II-Kammer	48
3.5.1	Vakuumsystem	48
3.5.2	Ausstattung	50
3.5.3	Dosiersystem	51
3.6	Laser-Aufbau	52
4	Präparation	55
4.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	56
4.2	Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)	57
4.2.1	Aluminium	57
4.2.2	Sauerstoff	60
4.3	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	61
5	Experimentelle Ergebnisse	67
5.1	Austrittsarbeit	67
5.1.1	Abschneidekante	70
5.1.2	Bildpotentialresonanzen	71
5.1.3	Vakuumenergie	71
5.1.4	Austrittsarbeit des Detektors	72
5.1.5	Austrittsarbeit der Probe	73
5.2	Pulslängen	73
5.3	Energiespektren	75
5.3.1	Identifizierung der Bildpotentialresonanzen	76
5.3.2	Energien der Bildpotentialresonanzen	79
5.4	Effektive Masse	83
5.5	Lebensdauern	87

6 Simulationen	91
6.1 Matrix-Diagonalisierung	91
6.1.1 Analytische Betrachtungen	97
6.2 Simulationen zur 2PPE	100
6.2.1 Programmaufbau	100
6.2.2 Einfluss der Dephasierung	104
6.2.3 Fano-Effekt in energieabhängigen Messungen	109
6.2.4 Fano-Effekt in zeitabhängigen Messungen	116
6.3 Modellpotential	123
6.3.1 Programm	124
6.3.2 Zustandsdichten	125
6.3.3 Parameteroptimierung	126
6.3.4 Lebensdauern	132
6.3.5 Edelgasschichten	133
6.4 Vergleich	135
6.4.1 Matrixdiagonalisierung und 2PPE-Simulation	135
6.4.2 Matrixdiagonalisierung und Modellpotential	135
6.4.3 2PPE-Simulation und Modellpotential	139
7 Diskussion	141
7.1 Erste Bildpotentialresonanz	141
7.1.1 Bindungsenergie	141
7.1.2 Fano-Effekt	142
7.1.3 Auswahlregeln	143
7.1.4 Bandlücke	145
7.1.5 Gefangene Resonanzen	150
7.2 Energien der Bildpotentialresonanzen	151
7.3 Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen	154
7.4 Zusammenfassung und Ausblick	162
7.4.1 Ausblick	164
Danksagungen	165
Wissenschaftlicher Werdegang	167
Veröffentlichungen	169

Abbildungsverzeichnis

2.1	fcc-Gitter	6
2.2	bcc-Gitter	7
2.3	Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters	7
2.4	Bandstruktur von Aluminium	8
2.5	Punktladung vor einer Metalloberfläche	9
2.6	Einfaches eindimensionales Modellpotential mit Bandlücke	14
2.7	Oberflächenbandstruktur von Al(100)	15
2.8	Vergleich der Wellenfunktionen eines Bildpotentialzustands und einer Bildpotentialresonanz	16
2.9	Anschluss des Bildpotentials an ein freies Elektronengas	16
2.10	Verschiedene Modellpotentiale für das Innere des Metalls	17
2.11	Schema der optische Anregung eines diskreten Zustands, der resonant zu einem Kontinuum liegt	30
2.12	Theoretische Fano-Profile für eine isolierte Resonanz in einem flachen Kontinuum	30
2.13	Zeitentwicklung der Polarisation für unterschiedliche Kopplungen	32
2.14	Schematische Darstellung der Zweiphotonen-Photoemission . . .	35
3.1	Schema der SHG-Kammer	46
3.2	Schema der ZAPES-II-Kammer	49
3.3	Aufbau des Halbkugelanalysators	51
3.4	Schema des Laseraufbaus am ZAPES-II-Experiment	53
4.1	AES-Spektren von Aluminium und Sauerstoff	56
4.2	XPS-Spektrum von Aluminium	58
4.3	XPS der Aluminiumoberfläche mit Oxidschicht	60
4.4	LEED-Bilder von Al(100)	63
4.5	Schema zur Entstehung des Beugungsbilds auf dem LEED-Schirm	64
5.1	2PPE-Spektrum von Al(100) – Übersicht	68

Abbildungsverzeichnis

5.2	Zusammenhang zwischen gemessenen Energien und Austritts- arbeiten	69
5.3	2PPE-Spektren mit scheinbaren Abschneidekanten	70
5.4	Aufbau eines interferometrischen Autokorrelators	74
5.5	Autokorrelation des infraroten Pulses	75
5.6	Kreuzkorrelation zwischen IR- und UV-Puls direkt auf der Probe	76
5.7	2PPE-Spektren von Al(100)	77
5.8	2PPE-Spektren bei unterschiedlich starkem Gegenfeld	78
5.9	Zeitabhängige Messung des Defekt- oder Adsorbatzustands	79
5.10	Perspektivische Darstellung von Energiespektren mit unter- schiedlicher Zeit zwischen Anrege- und Abfragepuls	80
5.11	Spektren aus Abbildung 5.10 übereinander angeordnet	81
5.12	Bindungsenergie der Bildpotentialresonanzen und Austritts- arbeitsdifferenz zwischen Detektor und Probe	83
5.13	Winkelaufgelöste 2PPE-Spektren	84
5.14	Parallelimpulsabhängigkeit der Bindungsenergie der Elektronen in der zweiten Bildpotentialresonanz	85
5.15	Zeitabhängige Messungen an den Bildpotentialresonanzen	88
6.1	Zwei Zustände, die gleich stark an ein unstrukturiertes Konti- nuum koppeln	93
6.2	Energien und Breiten der Maxima in der Zustandsdichte aus Abbildung 6.1	94
6.3	Lebensdauern der Resonanzen aus Abbildung 6.1	94
6.4	Zwei Zustände, die unterschiedlich stark an ein Kontinuum koppeln	95
6.5	Zustandsdichte einer Rydbergserie von Bildpotentialzuständen .	96
6.6	Resultierende Energien und Breiten der Bildpotentialresonanzen im Rahmen der Streutheorie	99
6.7	Flussdiagramme der Routinen 2ppe und startCalculationLoop	101
6.8	Flussdiagramm der Routine doCalculationLoop	102
6.9	Einfluss der Dephasierungszeit T_2^* auf das 2PPE-Signal	105
6.10	Konturdiagramm des 2PPE-Signals eines Systems mit zwei un- besetzten Zuständen	107
6.11	Konturdiagramm wie in Abbildung 6.10, jedoch mit variierte Photonenenergie	108

6.12	2PPE-Signal eines Systems mit zwei Zwischenzuständen in Abhängigkeit von der Zeit	109
6.13	Schematische Darstellung der 2PPE an einem einfachen Fano-System	110
6.14	Auswirkung unzureichender Zustandsdichte auf das 2PPE-Signal	111
6.15	Auswirkung unzureichender Kontinuumsausdehnung auf das 2PPE-Signal	112
6.16	Konturdiagramm des 2PPE-Signals eines einfachen Fano-Systems	113
6.17	Simuliertes 2PPE-Signal von Bildpotentialresonanzen, die aus einem Kontinuum heraus angeregt werden	115
6.18	Einfluss unzureichender diskretisierter Kontinua auf das simulierte zeitabhängige 2PPE-Signal	117
6.19	Zeitabhängiges 2PPE-Signal eines Systems mit zwei Zwischenzuständen	119
6.20	2PPE-Signal zweier unbesetzter Zustände	120
6.21	Zeitabhängiges 2PPE-Signal einer vollständigen Rydbergserie in Resonanz zu einem Kontinuum für unterschiedliche Kopplungen ohne Fano-Effekt	121
6.22	Zeitabhängiges 2PPE-Signal einer vollständigen Rydbergserie in Resonanz zu einem Kontinuum ohne und mit Fano-Effekt	122
6.23	Parameter des Modellpotentials im Überblick	124
6.24	Betragsquadrat der Wellenfunktionen an der (100)-Oberfläche von Aluminium	126
6.25	Betragsquadrat der Wellenfunktionen vor der (100)-Oberfläche von Aluminium	127
6.26	Oberflächenbandstrukturen von Ag(111) und Au(111) und berechnete Zustandsdichten	128
6.27	Oberflächenbandstrukturen von Al(100) und Al(111) und berechnete Zustandsdichten	129
6.28	Abhängigkeit zwischen A_2 und β bei konstanter Energie des Shockley-Zustands	130
6.29	Veränderungen der Bildpotentialresonanzen an der (100)-Oberfläche von Aluminium, wenn die Modellparameter geändert werden	131
6.30	Aus dem Modellpotential ermittelte Oberflächenzustandsdichte für Al(100)	133

Abbildungsverzeichnis

6.31	Oberflächenzustandsdichte bei unterschiedlich dicken Argon-Schichten	134
6.32	Oberflächenzustandsdichte aus Modellpotentialrechnungen mit unterschiedlich breiter Tunnelbarriere zwischen Bildpotential und fast freiem Elektronengas	137
6.33	Abbildung ähnlich Abbildung 6.6 für das Modellpotential	138
6.34	Oberflächenzustandsdichte des Modellpotentials für Al(100) und für ein freies Elektronengas)	140
7.1	Änderungen in den resultierenden Dipolmatrixelementen, wenn die Ausgangsmatrixelemente geändert werden	144
7.2	Austrittsarbeit von Al(100)	147
7.3	Energieschema zur Entstehung der 2PPE-Spektren	149
7.4	Vergleich der experimentell gefundenen Energien der Bildpotentialresonanzen mit theoretischen Vorhersagen	152
7.5	Veränderung der berechneten Energien der Bildpotentialresonanzen des Modellpotentials, wenn β variiert wird	153
7.6	Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen im Vergleich zu den Werten aus dem Modellpotential und aus den Matrixdiagonalisierungen	155
7.7	Veränderungen der berechneten Lebensdauern des Modellpotentials, wenn β variiert wird	156
7.8	Vergleich zwischen den Messdaten zeitabhängiger Messungen und mittels der optischen Bloch-Gleichungen berechneten 2PPE-Signalverläufen	157
7.9	Simulation des zeitabhängigen 2PPE-Signals ohne phänomenologische Zerfallskonstanten im Vergleich zum Experiment	159
7.10	Zerlegung des simulierten zeitabhängigen 2PPE-Signals in die beiden Emissionswege	160
7.11	Simulierte zeitabhängige 2PPE-Signale für die Grenzfälle der Kopplungen	161

Tabellenverzeichnis

2.1	Konstanten und Umrechnungsfaktoren für atomare Einheiten . .	5
5.1	Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen auf Al(100)	82
5.2	Ermittelte Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen auf Al(100)	88
6.1	An experimentelle Werte angepasste Parameter für das Modell- potential	130
6.2	Experimentelle Werte für Energien und Lebensdauern verglichen mit Werten aus Modellpotentialrechnungen	132
7.1	Gemessene Energien und Lebensdauern der Bildpotentialreso- nanzen auf Al(100) im Vergleich zu theoretischen Vorhersagen .	163

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Bildpotentialresonanzen der (100)-Oberfläche von reinem Aluminium experimentell und theoretisch untersucht. Die Experimente werden mit der Methode der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie sowohl energie- als auch zeitaufgelöst durchgeführt. Besonderes Augenmerk der theoretischen Betrachtungen liegt auf der Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen. Dazu werden umfassende numerische Berechnungen vorgenommen. Bildpotentialresonanzen auf Al(100) sind ein System, bei dem eine vollständige Rydbergserie stark an ein Zustandskontinuum koppelt und das sich als einfaches Metall gut eignet, um theoretische Überlegungen zur Struktur des Potentials an Metalloberflächen zu überprüfen. Dies ist die erste hochauflösende Untersuchung von Bildpotentialresonanzen mit derart starkem Resonanzcharakter.

Erstmals wird experimentell nachgewiesen, dass einzelne Bildpotentialresonanzen auf einer Aluminiumoberfläche existieren. Auf der (100)-Oberfläche von Aluminium wird die zweite bis fünfte Bildpotentialresonanz aufgelöst und sowohl ihre Bindungsenergien als auch ihre Lebensdauern bestimmt. Die Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen bilden eine Rydbergserie von Zuständen

$$\varepsilon_n = -\frac{0,85\text{ eV}}{(n+a)^2},$$

die im Rahmen der Messgenauigkeit ohne Quantendefekt a auskommt ($a = 0,022 \pm 0,035$). Die effektive Masse der Elektronen in der zweiten Bildpotentialresonanz wird mit Hilfe winkelabhängiger Messungen auf $1,01 \pm 0,11$ Elektronenmassen bestimmt.

Die Lebensdauern der Resonanzen verhalten sich ab $n = 2$ gemäß $\tau_n = (1,0 \pm 0,2)\text{ fs} \cdot n^3$. Dichtematrix-Rechnungen zeigen, dass sich die experimentell beobachteten Lebensdauern gut dadurch erklären lassen, dass die Elektronen in das Metallvolumen zerfallen. Dabei führt der Effekt der gefangenen Resonanzen (resonance trapping) zu längeren Lebensdauern.

Zusammenfassung

Im Widerspruch zu den gängigen theoretischen Modellen für Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen ist die erste Bildpotentialresonanz auf der (100)-Oberfläche von Aluminium in der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie nicht sichtbar. Es wird gezeigt, dass die starke Kopplung der Oberflächenzustände an Volumenzustände und die damit verbundene Bildung gefangener Resonanzen dieses Phänomen erklären kann. Auch der Fano-Effekt kann in energieaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektren beobachtet werden. Er macht sich durch eine starke Asymmetrie zwischen den Energien ober- und unterhalb der Resonanzserie bemerkbar.

Abstract

Image-potential resonances on the (100) surface of pure Aluminum are investigated experimentally and theoretically. The experiments are conducted both energy- and time-resolved using the method of two-photon photoemission spectroscopy. The main attention of the theoretical examination and extensive numerical calculations is devoted to the interaction between surface and bulk states. Image-potential resonances on Al(100) are a system in which a complete series of discrete Rydberg states strongly couples to a continuum of states. As a simple metal it also provides a good opportunity to test theoretical models of the structure of the potential at metal surfaces. This work represents the first high-resolution investigation of image-potential resonances with such strong resonance character.

For the first time, it is demonstrated experimentally that isolated image-potential resonances exist on an Aluminum surface. On the (100) surface of Aluminum the second through fifth image-potential resonance are resolved and both, their energies and lifetimes are measured. The binding energies of the image-potential resonances form a Rydberg series of states

$$\varepsilon_n = -\frac{0,85\text{ eV}}{(n+a)^2}.$$

Within the accuracy of the measurement it is not necessary to introduce a quantum defect a ($a = 0.022 \pm 0.035$). Using angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy the effective mass of electrons in the second image-potential resonance is measured to 1.01 ± 0.11 electron masses.

The lifetimes of the resonances increase as $\tau_n = (1.0 \pm 0.2)\text{ fs} \cdot n^3$ starting from $n = 2$. Calculations using the density matrix formalism show that the experimentally observed lifetimes can be explained well by electrons decaying into the bulk. The effect of resonance trapping leads to extended lifetimes in the process.

Contrary to common theoretical models of image-potential states at metal surfaces the first image-potential resonance cannot be observed in two-photon

Abstract

photoemission on Al(100). It is shown that this result can be explained by the strong coupling of the surface states to bulk states which causes the trapping of resonances. The Fano effect can be observed in energy dependent two-photon photoemission spectra. It becomes evident through a strong asymmetry between signal intensities at energies below and above the series of resonances.

1 Motivation

Oberflächen und Grenzflächen sind allgegenwärtig und fast immer finden Prozesse an ihnen statt, bei denen Ladungen übertragen werden. Die Ladungsübertragung ist die Grundlage aller chemischer Reaktionen und damit natürlich auch aller biologischer Prozesse. Chemische Prozesse, ob in der Biologie oder nicht, finden nicht nur häufig an Oberflächen statt, sondern werden oft durch sie erst ermöglicht. Auch fast die gesamte Elektronik beruht auf dem Transfer und der Dynamik von Ladungsträgern an Oberflächen und Grenzflächen. Ein Zeichen für die Bedeutung und Vielfalt der Prozesse an Oberflächen ist, dass in den letzten Jahren gleich zwei Nobelpreise explizit für Untersuchungen zu Prozessen an Oberflächen vergeben wurden: Gerhard Ertl erhielt 2007 *für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen* den Nobelpreis für Chemie [1], und Andre Geim und Konstantin Novoselov bekamen 2010 den Nobelpreis für Physik *für bahnbrechende Experimente zum zweidimensionalen Material Graphen*¹ [2], das nur aus Oberfläche besteht.

Selbst wenn man sich auf Metalloberflächen und -grenzflächen beschränkt, ist die Zahl wichtiger technischen Anwendungen von Ladungstransferen an Ober- und Grenzflächen in Chemie und Elektronik riesig. Ein aktuelles Beispiel sind organische Leuchtdioden und Solarzellen, die heute in großer Anzahl produziert und weiterentwickelt werden. Untrennbar damit verbunden sind Grenzflächen, an denen Ladungsträger zwischen Metallen und organischen Molekülen ausgetauscht werden müssen. An diesen Grenzflächen bilden sich besondere elektronische Zustände. Sie sind essenziell für den Ladungstransfer zwischen Metall und Molekülen [3].

Obwohl organische Elektronik immer weitere Verbreitung findet, ist die grundlegende Dynamik von Elektronen in Grenzflächen- und Oberflächenzuständen von Metallen noch nicht zufriedenstellend verstanden. Diese Dynamik findet auf unterschiedlichen Zeitskalen statt, die vom Grad der Kopplung zwischen Oberflächen- oder Grenzflächenzuständen und der elektronische Struktur des

¹Im schwedischen Original: *för banbrytande experiment rörande det tvådimensionella materialet grafen*

1 Motivation

Metallvolumens bestimmt werden. Die beobachteten Zeitskalen liegen in einem weiten Bereich von wenigen hundert Attosekunden bei stark chemisorbierten Adsorbatatomen [4] bis zu mehreren Pikosekunden bei dem inelastischen Zerfall von Bildpotentialzuständen [5].

Bildpotentialzustände entstehen dadurch, dass Elektronen vor einer Metalloberfläche eine entgegengesetzte Oberflächenladung im Metall induzieren. Sie sind daher an allen Metalloberflächen zu finden. Wegen ihrer Universalität und ihrer vergleichsweise einfachen physikalischen Eigenschaften [6, 7], haben sie sich zu einem vielfach untersuchten Modell für Oberflächen- und Grenzflächenzustände entwickelt. Üblicherweise werden dabei Metalloberflächen betrachtet, bei denen die Elektronen in diesen Zuständen die Metalloberfläche nicht ohne Energie- oder Impulsänderung in das Metallvolumen hinein verlassen können. Physikalisch gesehen, liegen die Bildpotentialzustände in der Bandlücke der auf die Oberfläche projizierten elektronischen Bandstruktur. Dies ist für Oberflächen- und Grenzflächenzustände im Allgemeinen nicht der Fall. Wenn Oberflächenzustände resonant zum Zustandskontinuum im Volumen eines Metalls liegen, sind neue Effekte zu erwarten, die nicht aus Oberflächenzuständen in der projizierten Bandlücke gewonnen werden können.

Durch die entstehende zusätzliche Kopplung zwischen diskreten Zuständen und Zustandskontinuum treten Phänomene auf, die auf der Wechselwirkung zwischen den Wellenfunktionen beruhen. Als bekanntester Effekt entstehen asymmetrische Linienformen in optischen Absorptionsspektren [8]. Dieser Effekt wurde 1961 von Fano umfassend erklärt [9] und ist nach ihm benannt.

Fanos Überlegungen wurden durch Absorptionsspektren von Edelgasen stimuliert [10], sind jedoch deutlich allgemeiner. Sie treten überall dort auf, wo diskrete Zustände resonant zu Kontinua liegen.

Wenn mehrere Zustände resonant zu einem Kontinuum liegen, kommt es zu einem dem Fano-Effekt verwandten Effekt, dass diskrete Zustände trotz starker Kopplung an das Kontinuum erhalten bleiben und sogar schärfer werden. Dieser Effekt, den schon Fano erkannte, wurde im Jahr 2000 von Persson u. a. [11] mit Mikrowellenkavitäten zum ersten Mal eindeutig experimentell nachgewiesen.

Auch Bildpotentialzustände, die stark an das Kontinuum der Volumenzustände eines Metalls koppeln, könnten diesen Effekt zeigen. Da Bildpotentialzustände eine vollständige Serie von Rydbergzuständen bilden, sollte dann stets zwischen zwei Zuständen eine solche gefangene Resonanz gebildet werden [9, 12]. Die Kopplung kann durch die Wahl des Substrats und die kristallographische Orientierung der Oberfläche variiert werden. Zudem können Bildpotentialzustände

von der Oberfläche entkoppelt werden, indem Edelgasschichten auf der Oberfläche präpariert werden [13]. Dadurch wäre es möglich diesen Prozess direkt nachzuweisen.

Bislang gibt es noch keine hochauflösenden Messungen von Bildpotentialzuständen an Metalloberflächen mit starkem Resonanzcharakter. Der Übergang von diskreten Zuständen zu Resonanzen wurde bereits auf zwei Arten untersucht: Edelgasschichten auf der Probenoberfläche verringern die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände. Damit kann der erste Bildpotentialzustand auf Cu(111) zu einer Resonanz werden [14]. Hier ist der Einfluss des zusätzlichen Zerfallskanals zu beobachten. Bei der Adsorption weiterer Edelgasschichten steigt die Lebensdauer an, allerdings weniger, als durch derzeitige theoretische Modelle erklärbar ist. Dies zeigt, dass beim Übergang zu Resonanzen schon bei schwachen Kopplungen unerwartete neue Effekte auftreten können. Der Übergang kann auch durch die Dispersion auf Cu(111) oder Ag(111) vollzogen werden [15]. Bei großen Parallelimpulsen wird der erste Bildpotentialzustand zu einer Resonanz. Auch die höheren Bildpotentialzustände auf Cu(111) und Ag(111) sowie alle Bildpotentialzustände auf Cu(110) liegen außerhalb der Bandlücke, sind also Resonanzen. Diese Bildpotentialresonanzen liegen aber alle dicht an der Bandlücke. In ihren Eigenschaften unterscheiden sie sich daher nur wenig von diskreten Zuständen [16].

Dies ist bei der (111)-Oberfläche von Gold und bei den (100)- und (111)-Oberflächen von Aluminium deutlich anders. Insbesondere die Aluminiumoberflächen besitzen nur eine kleine, tief liegende projizierte Bandlücke und bieten, wie Modellrechnungen zeigen (Abschnitt 6.3), eine besonders starke Kopplung der Bildpotentialzustände an das Kontinuum der Volumenzustände. Da Aluminium ein einfaches Metall ist, bietet es sich für theoretische Untersuchungen an. Die energetische Lage der Bildpotentialresonanzen hängt stark von der genauen Form des Potentials an der Oberfläche ab. Es gibt Rechnungen mit einfachen Modellpotentialen [17] und ausführlichere Vielteilchenrechnungen [18], die sogar nahe legen, dass auf Al(100) oder Al(111) gar keine einzelnen Resonanzen zu beobachten seien.

Veyan u. a. [19] konnten auf der Aluminium-(100)-Oberfläche ein breites, schwaches Maximum in inverser Photoemission bei entsprechender Energie beobachten. Auf der (111)-Oberfläche berichten Heskett u. a. [20] und Yang u. a. [21] von einem Maximum in inverser Photoemission, Bulović u. a. [23] sahen ein ebenfalls breites, schwaches Maximum in Zweiphotonen-Photoemission. Auflösung und Signalstärke reichten in allen Fällen jedoch bei weitem nicht

1 Motivation

aus, um zu klären, ob es sich dabei um eine einzelne oder mehrere Resonanzen handelt. Die Dynamik wurde nicht untersucht.

Die (100)- und (111)-Oberflächen des einfachen Metalls Aluminium sind also gleich dreifach von besonderem Interesse: Sie bilden Systeme, bei denen eine vollständige Rydbergserie stark an ein Zustandskontinuum koppelt, sodass gefangene Resonanzen entstehen könnten. Sie eignen sich, zweitens, in besonderem Maße, für theoretische Überlegungen zur Struktur des Potentials an Metalloberflächen. Drittens sind experimentell noch nie Bildpotentialzustände mit einem derart starkem Resonanzcharakter hochauflösend untersucht worden. Als Untersuchungsmethode wird die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie gewählt. Da es bislang noch keine Berechnungen über die Auswirkungen des Fano-Effekts auf die Signale der Zweiphotonen-Photoemission gibt, werden in dieser Arbeit ausführliche Computersimulationen dazu durchgeführt.

2 Physikalischer Hintergrund

Gewisse physikalische Grundkenntnisse werden zum Verständnis dieser Arbeit vorausgesetzt. Im Folgenden wird daher hauptsächlich auf die Besonderheiten der Aluminiumoberfläche und die genutzten theoretischen und experimentellen Methoden eingegangen. Ebenso werden mit dem Bildpotential und dem Fano-Effekt die Kernthemen dieser Arbeit genauer erläutert.

Für viele Rechnungen werden atomare Einheiten (a.u.¹) verwendet. Das heißt, dass die Elektronenmasse m_e , der Betrag der Elektronenladung e , das Plancksche Wirkungsquantum \hbar und der Bohrsche Radius a_0 alle gleich 1 gesetzt werden. Ergebnisse werden, dort wo sie mit Experimenten verglichen werden, in den bei den Experimenten üblichen Einheiten angegeben. Tabelle 2.1 listet die dafür nötigen Umrechnungsfaktoren auf. Das Bildpotential und die Bildpotentialzustände sind an die Vakuumenergie gebunden. Daher beziehen sich Energien in dieser Arbeit auf die Vakuumenergie als Energienullpunkt, solange

¹Englisch: atomic units

Tabelle 2.1: Wichtige Konstanten in atomaren Einheiten und Umrechnung von atomaren Einheiten in die üblichen Einheiten im Experiment.

Elektronenmasse	$m_e = 1 \text{ a.u.} = 5,486 \cdot 10^{-4} \text{ u}$
Elementarladung	$e = 1 \text{ a.u.} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = 1 \text{ a.u.} = 0,658\,212 \text{ eV fs}$
Bohrscher Radius	$a_0 = 1 \text{ a.u.} = 0,529\,18 \text{ Å} = 0,052\,918 \text{ nm}$
Lichtgeschwindigkeit	$c_0 = \alpha^{-1} = 137,036 \text{ a.u.} = 299,792 \text{ nm/fs}$
Energie	$1 \text{ a.u.} = 27,2114 \text{ eV}$
Zeit	$1 \text{ a.u.} = 0,024\,189 \text{ fs}$
Elektrische Feldstärke	$1 \text{ a.u.} = 51,4220 \text{ V/Å} = 514,220 \text{ V/nm}$
Elektrisches Dipol-Moment	$1 \text{ a.u.} = 0,529\,18 \text{ Å} \cdot e = 0,052\,918 \text{ nm} \cdot e$
Umrechnungsfaktor zwischen Photonenenergie und Wellenlänge	$hc_0 = 2\pi\alpha \approx 1239,84 \text{ eV nm}$

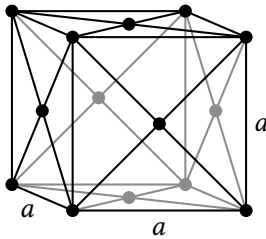


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitters [24]. Die Punkte markieren die Positionen der Atome. Die (100)-Oberfläche entspricht einer Seitenfläche des gezeigten Würfels.

nichts anderes angegeben ist.

2.1 Einfache Metalle

Als einfache Metalle bezeichnet man Metalle, bei denen Elektronen in den stark gerichteten d- oder f-Orbitalen für die Metallbindung und elektrischen Eigenschaften nicht relevant sind. Dies trifft neben den Alkalimetallen auch auf Aluminium zu. Ein Aluminiumatom besitzt drei Valenzelektronen. Die d- und f-Orbitale sind im Grundzustand nicht besetzt, die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$.

Viele Eigenschaften einfacher Metalle können durch ein fast freies Elektronengas gut beschrieben werden. Im Modell des freien Elektronengases wird angenommen, dass sich die Valenzelektronen im Metall frei bewegen können. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird bis auf das Pauli-Prinzip vernachlässigt. Die innere Struktur des Metalls wird ebenfalls vernachlässigt und das Potential im Innern als konstant angenommen. Von einem fast freien Elektronengas spricht man, wenn die innere Struktur des Metalls, also das Ionengitter, nur eine leichte Störung des freien Elektronengases verursacht. Bei Aluminium ist dies der Fall.

2.1.1 Bandstruktur von Aluminium

Aluminium kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten (fcc²) Gitter (Abbildung 2.1). Das reziproke Gitter des fcc-Gitters ist kubisch-raumzentriert (bcc³, Abbildung 2.2). Die Brillouin-Zone des fcc-Gitters entspricht damit der Wigner-Seitz-Zelle eines bcc-Gitters. Sie ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Von besonderer

²Englisch: face centered cubic

³Englisch: body centered cubic

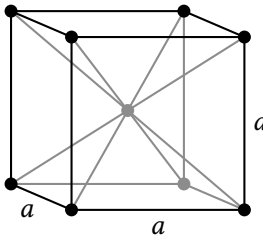


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Einheitszelle des kubisch-raumzentrierten (bcc) Gitters [25]. Die Punkte markieren die Positionen der Atome. Die (100)-Oberfläche entspricht einer Seitenfläche des gezeigten Würfels. Das bcc-Gitter ist das reziproke Gitter des fcc-Gitters (Abbildung 2.1).

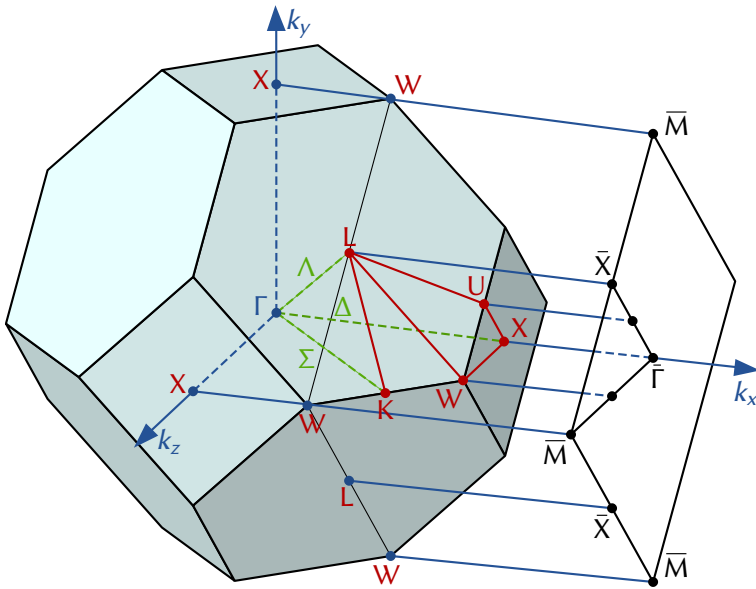


Abbildung 2.3: Erste Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten Gitters [26] und ihre Projektion auf die in k_x -Richtung. Punkte und Richtungen sind nach der BSW-Notation (Bouckaert-Smoluchowski-Wigner) gekennzeichnet [27].

Relevanz für Experimente an der (100)-Oberfläche ist ihre Projektion in die [100]-Richtung. Dadurch ergibt sich aus der Brillouin-Zone die Oberflächen-Brillouin-Zone dieser Kristallfläche, die in der Abbildung ebenfalls gezeigt ist.

Entsprechend kann die elektronische Bandstruktur von Aluminium parallel zur Δ -Achse projiziert werden, was in Abbildung 2.4 gezeigt ist. Die Projektion entlang der Δ -Achse ergibt die projizierte Bandstruktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Dort befindet sich in der Projektion eine Bandlücke, die experimentell von $(1,15 \pm 0,04)$ bis

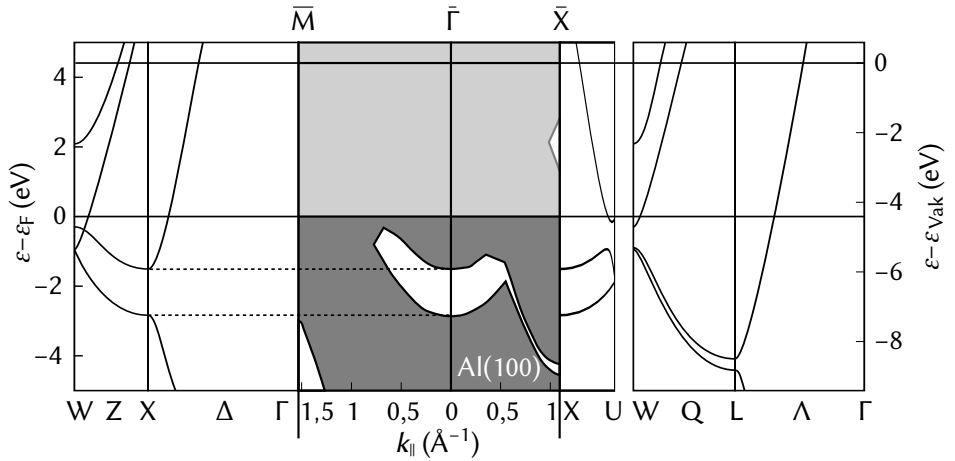


Abbildung 2.4: Bandstruktur von Aluminium. In der Mitte ist die projizierte Volumenbandstruktur für die (100)-Oberfläche von Aluminium [28–31] entlang $\bar{M}\bar{\Gamma}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}$ abgebildet. An den Seiten sind die entsprechenden Volumenbänder [31, 32] gezeigt. Die projizierte Bandstruktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt wird aus der Integration entlang Δ gewonnen, wie die gestrichelten Linien andeuten. Hellgraue Bereiche in der projizierten Bandstruktur kennzeichnen im Grundzustand unbesetzte Zustände, dunkelgraue Bereiche kennzeichnen besetzte Zustände.

($2,83 \pm 0,04$) eV unter die Fermi-Energie reicht [32]. Diese Bandlücke würde bei einem ganz freien Elektronengas nicht auftreten. Die Bänder, die sie begrenzen, wären an der ganzen Oberfläche der Brillouin-Zone entartet.

Am \bar{M} -Punkt erfolgt die Projektion entlang der Strecke XWX, die eine Bandlücke unterhalb des Bandes besitzt, welches die Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ nach unten abschließt. Die Strecke $\bar{M}\bar{\Gamma}$ läuft parallel zur Strecke $X\bar{\Gamma}$. Die Volumenbandstruktur dort erklärt den Verlauf der projizierten Bandlücke bei \bar{M} . Die Strecke XWX liegt ebenfalls parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Dort taucht die Struktur der projizierten Bandlücke in der Mitte der Oberflächen-Brillouin-Zone wieder auf. Zustände unterhalb der Fermi-Energie ϵ_F sind besetzt, solche darüber unbesetzt.

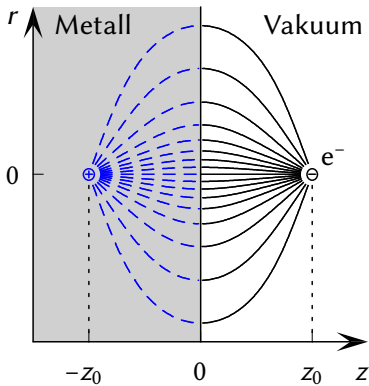


Abbildung 2.5: Eine Punktladung, hier ein Elektron e^- , vor einer Metalloberfläche verändert die Oberflächenladungsdichte. Es ergibt sich ein elektrisches Feld, das außerhalb des Metalls dem Feld zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Punktladungen entspricht. Die nicht vorhandene zweite Punktladung im Metall ist die Bildladung.

2.2 Bildpotential

Alle Metalle besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Deswegen stehen die Feldlinien des elektrischen Feldes stets senkrecht auf der Metalloberfläche, solange kein Strom fließt. Nicht senkrechte Feldlinien an der Oberfläche führen zu einer Verschiebung der Elektronendichte an der Metalloberfläche (Influenz), bis die Feldlinien senkrecht stehen. Eine Punktladung vor der Oberfläche verändert die Oberflächenladungsdichte derart, dass das Feld außerhalb des Metalls dem Feld zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Punktladungen gleicht (Abbildung 2.5). Die virtuelle Punktladung im Metall wird *Spiegelladung* oder *Bildladung* genannt. Die Oberflächenladungsdichte $\sigma(r)$ am Punkt r , die durch eine Ladung q im Abstand z vor der Oberfläche hervorgerufen wird, ist gegeben durch $\sigma(r) = \frac{q \cdot z}{2\pi(r^2 + z^2)}$ [z.B. 33].

Diese Betrachtungen gehen von einem idealen Leiter, einer idealisierten Oberfläche und einer idealen Punktladung aus. Dadurch ermöglichen sie anhand einfacher Überlegungen die grundlegenden Eigenschaften des Bildpotentials zu untersuchen.

Die potentielle Energie zweier Punktladungen q und Q im gegenseitigen Feld ist $\frac{qQ}{d}$, wobei d die Entfernung zwischen beiden Ladungen ist. Der Abstand d der Bildladung $-q$ zur eigentlichen Ladung q ist stets doppelt so groß wie der Abstand z_0 der Ladung q von der Oberfläche. Für die Punktladung vor der Oberfläche ergibt sich daher das Bildpotential $V(z) = -\frac{q^2}{4z}$, beziehungsweise für ein Elektron vor der Oberfläche

$$V(z) = -\frac{e^2}{4z} \quad \text{für } z > 0. \quad (2.1)$$

2 Physikalischer Hintergrund

Der Faktor 4 entsteht dadurch, dass in die Arbeit, die nötig ist, um das Elektron von der Oberfläche zu entfernen, die Kraft $F(d) = -\frac{e^2}{d^2}$ eingeht, die Elektron und Bildladung aufeinander ausüben. Diese Kraft ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands $d = 2z$ zwischen Ladung und Bildladung, also

$$\begin{aligned} V(z) &= \int_z^\infty F(2z') dz' = - \int_z^\infty \frac{e^2}{(2z')^2} dz' \\ &= - \int_z^\infty \frac{e^2}{4z'^2} dz' = \left[\frac{e^2}{4z'} \right]_z^\infty = -\frac{e^2}{4z}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

2.2.1 Bildpotentialzustände

Bei einigen Metalloberflächen können Elektronen nahe der Vakuumenergie nur wenig ins Metall eindringen, da sich bei dieser Energie die projizierte Bandlücke des Metalls befindet (Abschnitt 2.1.1). Beispiele dafür sind die (100)-Oberflächen von Kupfer, Silber, Gold, Palladium sowie die (111)-Oberflächen von Palladium und Nickel und die (110)-Oberflächen von Eisen und Lithium.

In diesem Fall kann man die Metalloberfläche als einfache Näherung wie eine unendlich hohe Potentialbarriere behandeln [34]. Da sich das Bildpotential nur um den Faktor 4 und in der fehlenden Winkelabhängigkeit von dem Potential des Wasserstoffatoms unterscheidet, sind die Lösungen der Schrödingergleichung sehr ähnlich. Es entfällt der Winkelanteil der Wellenfunktionen der Eigenzustände, stattdessen ergeben sich parallel zur Oberfläche ebene Wellen. Mit dem Radialteil der Wasserstoffwellenfunktionen $R_{n,l}$ und einer Normierungskonstanten C_n lauten die Eigenfunktionen

$$\psi(\vec{r}) = C_n z R_{n,l=0} \left(\frac{z}{4} \right) e^{ik_x x + ik_y y}. \quad (2.3)$$

Es ergibt sich also eine vollständige Rydbergserie von Zuständen. Die Eigenenergien der gebundenen Zustände sind

$$\varepsilon_n = -\frac{R_\infty}{16n^2} \approx -\frac{0,85 \text{ eV}}{n^2}. \quad (2.4)$$

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden große Fortschritte in der experimentellen Untersuchung und theoretischen Beschreibung dieser Zustände erzielt. Besonders dazu beigetragen haben die Entwicklungen in der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE), die als einzige Methode zeitabhängige

Untersuchungen der Bildpotentialzustände ermöglicht [5, 35]. Gerade die Untersuchung der Dynamik erwies sich als sehr erfolgreich, um elastische und inelastische Streuprozesse an Oberflächen besser zu verstehen [36, 37]. Trotz der Vielfalt und Komplexität der Vorgänge an Oberflächen im Vergleich zum kristallinen Metall sind dadurch wichtige Prozesse, wie der Zerfall angeregter Elektronen über Elektron-Loch-Paar-Erzeugung, inzwischen an Metalloberflächen besser experimentell überprüfbar als im Festkörpervolumen [37–39].

Mit der Spektroskopie von Quantenschwebungen zwischen den Bildpotentialzuständen wurde es möglich, auch Energie und Dynamik von Zuständen hoher Quantenzahl zu untersuchen [5, 37]. Impulsaufgelöste Experimente zeigen, dass für die Lebensdauern von Elektronen mit Impuls parallel zur Oberfläche Intra-band-Übergänge eine entscheidende Rolle spielen [40]. Diese Übergänge können sogar direkt beobachtet werden, indem per Laser Strompulse in Bildpotentialzuständen erzeugt werden, und deren Zerfall beobachtet wird [41, 42].

Doch die Dynamik kann nicht nur beobachtet, sondern auch gezielt verändert werden. So kann mit der Adsorption von Adatomen die elastische und inelastische Streuung auf vielfältige Weise beeinflusst werden [36, 43]. Edeltgasschichten auf Oberflächen entkoppeln die Bildpotentialzustände von der Oberfläche [44–46], während organische Moleküle zu deutlich komplexeren Änderungen der Oberflächenzustände führen [47]. Theoretisch werden 2PPE-Spektren häufig durch Modellpotentiale und Dichtematrixrechnungen beschrieben [48]. Diese Ansätze werden auch in dieser Arbeit verfolgt.

2.2.2 Ansatz der Mehrfachstreuung

Auch im Bereich der Bandlücke dringt die Wellenfunktion als evaneszente Welle in das Metall ein. Dies ist bei einer unendlich hohen Potentialbarriere nicht möglich. Diese Näherung soll im Folgenden mit dem Ansatz der Mehrfachstreuung umgangen werden [49].

Ein Oberflächenzustand kann als eine Welle betrachtet werden, die zwischen dem Kristall und der Oberflächenbarriere hin und her reflektiert wird. Diese Betrachtung setzt voraus, dass zwischen Kristall und Oberflächenbarriere ein Bereich konstanten Potentials existiert. Weil dieser Bereich aber infinitesimal dünn sein kann, stellt das keine Einschränkung dar [50].

Trifft eine Blochwelle ψ^- auf die Potentialbarriere an der Metalloberfläche, wird ein Anteil $r_B \leq 1$ von ihr mit einem Phasenfaktor $e^{i\phi_B}$ reflektiert und bildet die einfallende Welle $r_B e^{i\phi_B} \psi^+$ [6]. Diese Welle wird wiederum zu einem Anteil

2 Physikalischer Hintergrund

$r_K \leq 1$ an der Kristalloberfläche im Abstand Δz mit einem Phasenfaktor $e^{i\phi_K}$ reflektiert und bildet wieder eine ausfallende Welle. Von der letzten Reflexion an der Potentialbarriere bis zur erneuten Reflexion legt sie dabei die Distanz $2\Delta z$ zurück. Die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche sei κ . Die wiederholt reflektierte Welle ist damit $r_K r_B e^{i(\phi_K + 2\kappa\Delta z + \phi_B)} \psi^-$. Summiert man die einzelnen Anteile auf, erhält man als Gesamtamplitude der einfallenden Welle [51]

$$1 + r_K r_B e^{i(\phi_K + 2\kappa\Delta z + \phi_B)} + \left(r_K r_B e^{i(\phi_K + 2\kappa\Delta z + \phi_B)} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - r_K r_B e^{i(\phi_K + 2\kappa\Delta z + \phi_B)}}. \quad (2.5)$$

Damit ein stationärer Zustand entsteht, muss gelten

$$r_K r_B = 1 \Rightarrow r_K = 1 \wedge r_B = 1 \quad (2.6)$$

$$\phi_K + 2\kappa\Delta z + \phi_B = 2\pi n, \quad n \text{ ganzzahlig.} \quad (2.7)$$

Für die Betrachtung der Bildpotentialzustände sei angenommen, dass der Phasenfaktor ϕ_K bei der Reflexion am Kristall im relevanten Energiebereich nicht von der Energie ε abhängt. Zudem wird die Phasenverschiebung $2\kappa\Delta z$, die durch den Abstand zwischen Kristalloberfläche und Bildpotential entsteht, als Teil von ϕ_K behandelt. Damit reduziert sich Gleichung 2.7 zu

$$\phi_K + \phi_B(\varepsilon) = 2\pi n. \quad (2.8)$$

Die Phasenverschiebung ϕ_B bei der Reflexion am einfachen Bildpotential V (Gleichung 2.1) ist energieabhängig. Für sie ergibt sich in Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Näherung) [52]

$$\phi_B(\varepsilon) \approx (8\sqrt{2\varepsilon} - 1)\pi. \quad (2.9)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 2.8 ein, erhält man für die Energien ε_n der Bildpotentialzustände

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{32(n+a)^2} \approx -\frac{0,85 \text{ eV}}{(n+a)^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\phi_K}{\pi} \right). \quad (2.10)$$

Die hier als konstant angenommene Variable a bezeichnet man als *Quantendefekt*. Er verschwindet, wenn $\phi_K = \pi$ ist und wird $\frac{1}{2}$, wenn es bei der Reflexion am Kristall keine Phasenverschiebung gibt. Die Näherung, dass der Quantendefekt konstant ist, ist vielfach für $n \geq 2$ sehr gut erfüllt. Für den ersten Bildpotentialzustand weicht er bei genauer Messung aber ab [5].

2.2.3 Shockley-Zustand

Durch den Quantendefekt ist auch ein Zustand $n = 0$ möglich. Dieser liegt aber verhältnismäßig weit von den anderen Bildpotentialzuständen entfernt, sodass nicht mehr angenommen werden kann, dass sich der Phasenfaktor über diesen Bereich nicht ändert. Wie sich ϕ_K über den Bereich der projizierten Bandlücke ändert, soll daher im Folgenden betrachtet werden.

Die Blochwelle im Metall und die Welle außerhalb müssen stetig und stetig differenzierbar ineinander übergehen. Für ein einfaches Zwei-Bänder-Modell ergeben sich an der Unter- und Oberkante der projizierten Bandlücke stehende Wellen mit Wellenzahlen k_z senkrecht zur Oberfläche bei $z = 0$, die halb so groß wie der Anteil der Gittervektoren g_z in dieser Richtung sind $k_z = \frac{g_z}{2}$. Die Oberfläche sei so gewählt, dass sie mittig zwischen zwei Atomlagen liegt. Die Bandlücke von Metallen ist typischerweise Shockley-invertiert, das heißt, das Potential ist am Kernort repulsiv. Damit lauten die Wellenfunktionen im Grenzfall

$$\psi_O(z) \propto \sin\left(\frac{g_z}{2} z\right) \quad \text{für die Oberkante,} \quad (2.11)$$

$$\psi_U(z) \propto \cos\left(\frac{g_z}{2} z\right) \quad \text{für die Unterkante.} \quad (2.12)$$

Wenn diese Wellen an der Kristallgrenze bei $z = 0$ stetig und stetig differenzierbar in eine Welle der Form $e^{-ik_z z} + e^{i\phi_K} e^{ik_z z}$ übergehen sollen, ist sofort klar, dass an der Bandoberkante $\phi_K = \pi$ und an der Unterkante $\phi_K = 0$ gilt, wie in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Über die Breite der Bandlücke variiert die gitterinduzierte Phasenverschiebung also von 0 bis π . Damit ändert sich der Quantendefekt a (Gleichung 2.10) über diesen Bereich von $\frac{1}{2}$ an der Unterkante bis 0 an der Oberkante der Bandlücke.

Da sich der Quantendefekt zur Bandlückenunterkante hin dem Wert $\frac{1}{2}$ nähert, muss noch innerhalb der Bandlücke der Zustand mit $n = 0$ liegen. Seine Position wird hauptsächlich durch die Variation der Phasenverschiebung bei der Reflexion am Gitter bestimmt. Man kann ihn daher als gitterinduzierten Zustand bezeichnen [6]. Dieser Zustand mit $n = 0$ ist der Shockley-Zustand [53]. Im Gegensatz dazu sind die Zustände mit $n \geq 1$ bildpotentialinduziert und werden entsprechend als Bildpotentialzustände bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt die Lage des Shockley-Zustands und der Bildpotentialresonanzen in der Oberflächenbandstruktur von Al(100).

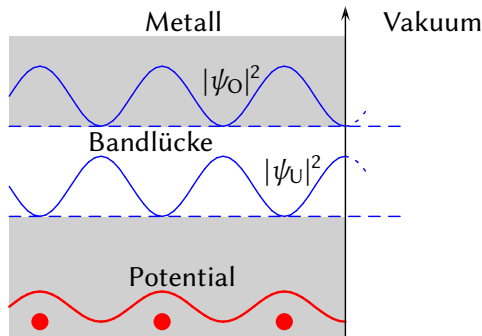


Abbildung 2.6: Einfaches eindimensionales Modellpotential mit Bandlücke. Die Wellenfunktionen der Zustände an der Ober- und Unterkante der Bandlücke sind um π gegeneinander verschoben. Die Punkte markieren die Positionen der Atomkerne. Das Ende des Festkörpers wurde eine halbe Atomlage hinter dem letzten Atomkern angenommen. Dort besitzt der Zustand ψ_U an der Unterkante der Bandlücke einen Schwingungsbauch, der Zustand ψ_O an der Oberkante der Bandlücke einen Knotenpunkt. Die Fortsetzungen des Potentials und der Wellenfunktionen außerhalb des Festkörpers wurden hier ignoriert.

2.2.4 Bildpotentialresonanzen

Der Ansatz der Mehrfachstreuung (Abschnitt 2.2.2) macht deutlich, dass Bildpotentialzustände nicht nur innerhalb der Bandlücke existieren können. Auch außerhalb der Bandlücke können Wellenfunktionen an der Grenzfläche zum Metall teilweise reflektiert werden. Dadurch entstehen Resonanzen an der Oberfläche. Die Wellenfunktionen von Oberflächenresonanzen bilden eine Bloch-Welle im Festkörper und fallen nicht wie die reinen Oberflächenzustände exponentiell ab (Abbildung 2.8). Bei einer Oberflächenresonanz besitzt die lokale Zustandsdichte der Elektronen an der Oberfläche ein Maximum.

Wie stark ausgeprägt eine Oberflächenresonanz ist, hängt demnach von der Stärke der Reflexion am Gitter ab. Kann ein Elektron im Extremfall ungehindert in das Metall eindringen, treffen nur die Blochwellen aus dem Kristall auf die Oberfläche. Diese Blochwellen sind jedoch nicht an eine bestimmte Phase gebunden. Damit wird die Phasenverschiebung ϕ_K aus Abschnitt 2.2.2 beliebig. Der Quantendefekt a kann dann ebenfalls beliebige Werte annehmen, was im Bild der Mehrfachstreuung dazu führt, dass die Bildpotentialzustände ver-

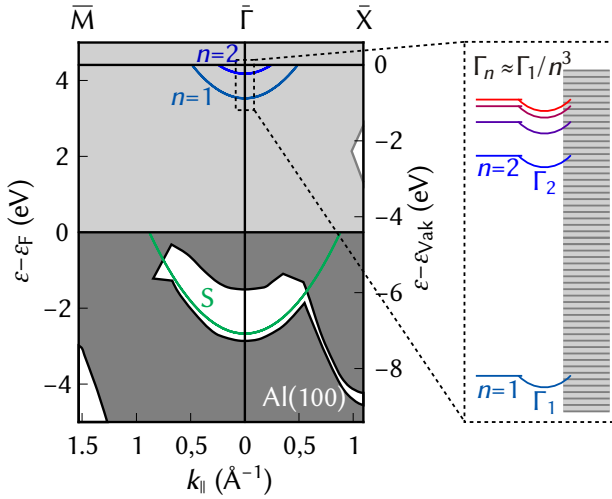


Abbildung 2.7: Oberflächenbandstruktur von Al(100). Der gitterinduzierte Shockley-Zustand (S) liegt an der Unterkante der Bandlücke, während die bildpotentialinduzierten Resonanzen an die Vakuumenergie gebunden sind. Besetzte Volumenzustände der projizierten Bandstruktur sind dunkelgrau, unbesetzte hellgrau eingezeichnet. Das Schema rechts veranschaulicht die Kopplung der Zustände an das Kontinuum der Volumenzustände.

schwimmen und nicht mehr zu unterscheiden sind. Rechnungen mit einfachen Modellpotentialen zeigen ebenfalls diesen Effekt [17]. Fratesi u. a. [18] erhielten aus Rechnungen im Rahmen der Vielteilchen-Störungstheorie in GW -Näherung für Jellium ebenfalls nur eine einzelne Resonanz anstelle einer Rydbergserie.

Es gibt nur wenige experimentelle Arbeiten, in denen Bildpotentialresonanzen gezielt untersucht werden. Davon bietet die (111)-Oberfläche von Gold die am stärksten gebundene Resonanz [7, 55, 56]. Allerdings wurde hier nur die erste Bildpotentialresonanz untersucht. Bisher noch unveröffentlichte Ergebnisse von Schubert u. a. [15] und Marks u. a. [16] an Ag(111) bestätigen die von Borisov u. a. [57] auch für Resonanzen vorhergesagte n^3 -Abhängigkeit der Lebensdauern. Die dort untersuchten Resonanzen auf den (111)-Oberflächen von Kupfer und Silber liegen allerdings sehr dicht an der Bandlücke. Sie ähneln daher sehr den Bildpotentialzuständen ohne Resonanzcharakter. Ebenfalls auf diesen Oberflächen untersuchen Damm u. a. [14] experimentell den Übergang von Bildpotentialzuständen zu Resonanzen durch die Adsorption von Argon.

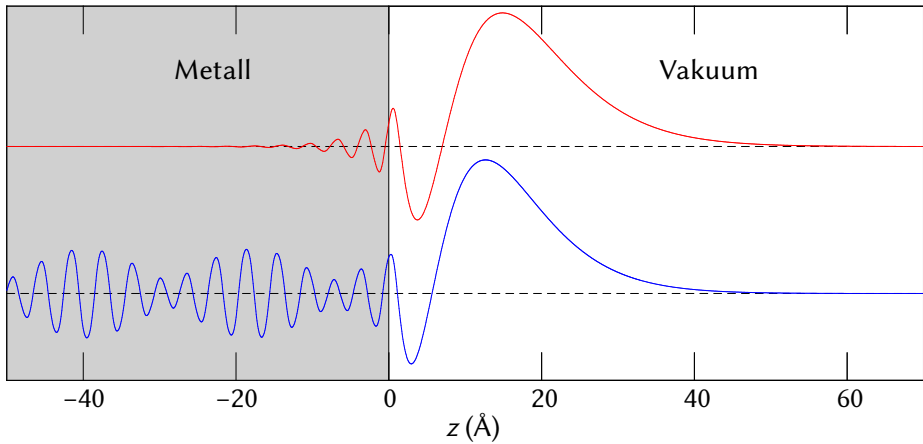


Abbildung 2.8: Vergleich der Wellenfunktionen eines Bildpotentialzustands und einer Bildpotentialresonanz. Die obere Wellenfunktion wurde für Cu(100) mit dem Potential von Chulkov u. a. [54] berechnet (Abschnitt 2.2.5), die untere mit dem gleichen Potential für Cu(111). In beiden Fällen ist die Wellenfunktion für $n = 2$ gezeigt.

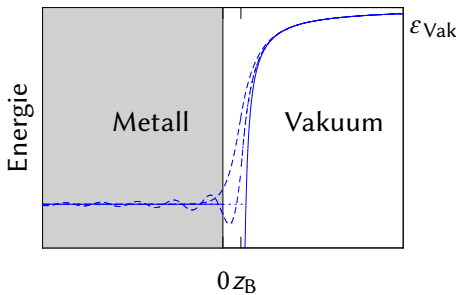


Abbildung 2.9: Anschluss des Bildpotentials an ein freies Elektronengas. Bei $z < 0$ befindet sich das freie Elektronengas. Die Bildebene des Bildpotentials ist mit z_B gekennzeichnet. Der Übergang kann abrupt (durchgezogen), stetig (gestrichelt [17]) oder stetig differenzierbar (gestrichelt, oben [58], unten [59, 60]) konstruiert werden.

2.2.5 Modellpotentiale

Ein anderer Ansatz, um Bildpotentiale zu beschreiben, ist die Schrödingergleichung numerisch in einem Modellpotential zu lösen. Dazu gibt es eine Reihe von Ansätzen, die durch grundsätzliche Überlegungen oder phänomenologisch motiviert sind. Bei einem Metall wie Aluminium liegt es nahe als erste Näherung ein freies Elektronengas anzunehmen, das durch das Bildpotential begrenzt wird (Abbildung 2.9). Das Potential ist am Übergang zum Bildpotential im einfachsten

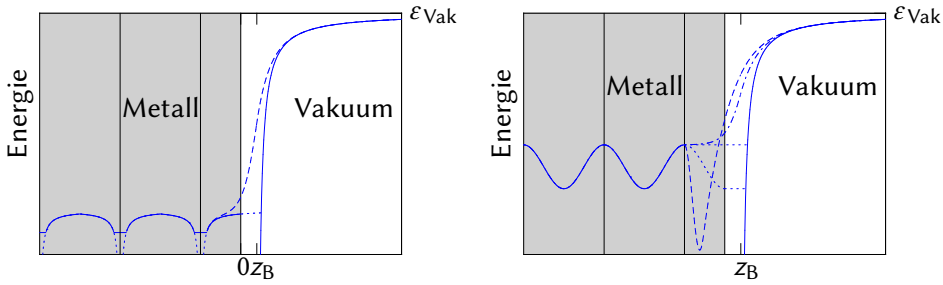


Abbildung 2.10: Verschiedene Modellpotentiale für das Innere des Metalls: Ionenrümpfe (links [70]) und kosinusförmiges Potential mit stetig (rechts, gepunktet, untere Linie [64–66], obere Linie [66, 67]) und stetig differenzierbarem (rechts, gestrichelt [54, 68] und Punkt-Strich [69]) Übergang. Das Metall ist jeweils grau hinterlegt. Die Senkrechten Linien im Metall kennzeichnen die Positionen der Atome.

Ansatz nicht stetig. Alternativ kann das Bildpotential auch stetig [17, 61] oder stetig und stetig differenzierbar [58–60, 62, 63] an das konstante Potential des freien Elektronengases angeschlossen werden. Ist der Übergang nicht stetig und stetig differenzierbar, kommt es zu störenden Reflexionen an den unstetigen Stellen [60].

Eine weitere Verfeinerung ergibt sich, indem man das konstante Potential des freien Elektronengases durch das effektive Potential eines fast freien Elektronengases ersetzt. Hier kann das einfache kosinusförmige Potential des Zwei-Bänder-Modells genommen werden und stetig [64–67] oder stetig differenzierbar [54, 68, 69] an das Bildpotential angeschlossen werden (Abbildung 2.10). Insbesondere das Modellpotential von Chulkov u. a. [68] hat sich als sehr erfolgreich für die Beschreibung von Bildpotentialzuständen erwiesen. Es wird daher auch in dieser Arbeit vielfach Anwendung finden. Für fast alle Metalle ist ein eindimensionales Modellpotential für einfache Betrachtungen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ausreichend [71]. Für genauere Betrachtungen und insbesondere ein tieferes Verständnis der Effekte, die zu einem Modellpotential führen, werden die Modellpotentiale verfeinert und numerisch optimiert.

Es zeigt sich, dass Bildpotentialresonanzen sehr empfindlich auf Veränderungen des Potentials reagieren. Entsprechend stark unterscheiden sich die Werte der Bindungsenergien. Für die (100)-Oberfläche von Aluminium reichen die

Vorhersagen für die Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustands von 0,4 bis 0,95 eV unter der Vakuumenergie [30, 54, 62, 65, 70, 72, 73].

Modellpotentiale sind eine sehr flexible Methode, um Bildpotentialzustände theoretische zu untersuchen. Insbesondere bieten sie eine einfache Möglichkeit, das Bildpotential korrekt zu berücksichtigen. Das Bildpotential entsteht durch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung und ist wegen der induzierten Bildladung ein Vielteilchenphänomen, das mikroskopisch durch Plasmonen-Anregung entsteht. Coulomb-Wechselwirkung und Vielteilchen-Phänomene sind beide theoretisch oft nur aufwendig zu behandeln. So liefern normale Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen ein falsches asymptotisches Verhalten des Potentials [58]. Mit Modellpotentialen lässt sich das System auf ein Ein-Teilchen-Problem reduzieren. Natürlich bleibt es sehr schwierig, Modellpotentiale ab-initio zu berechnen. Mit einem einmal errechneten Potential kann dann aber eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt werden, ohne die Berechnungen, die zum Potential führten, zu wiederholen.

2.2.6 Lebensdauern

Der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in Bildpotentialzuständen liegt im Vakuum. Dies gilt selbst für Elektronen im ersten Bildpotentialzustand. Dadurch werden die Zustände effektiv von Volumenzuständen entkoppelt und haben verhältnismäßig lange Lebensdauern. Die Bandlücke verhindert, dass Elektronen in den Bildpotentialzuständen elastisch, also ohne Energieänderung, in das Metall zerfallen können. Es zeigt sich, dass der Zerfall der Bildpotentialzustände bei kleinem Parallelimpuls durch Elektron-Loch-Paar-Anregung dominiert wird [74]. Weil dafür die Wechselwirkung mit den Volumenwellenfunktionen nötig ist, können Veränderungen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Volumen als qualitativer Hinweis auf die Entwicklung der Lebensdauern verstanden werden: Je höher die Hauptquantenzahl n eines Bildpotentialzustands und je weiter er in der projizierten Bandlücke liegt, desto länger die Lebensdauer. Bei großen Parallelimpulsen erreicht die Intrabandstreuung eine ähnlich große Bedeutung für den Zerfall wie die Elektron-Loch-Paar-Anregung [40].

Genaueren Betrachtungen zufolge gilt für große n eine n^3 -Abhängigkeit der Lebensdauern [6]. Da der energetische Abstand zwischen den Bildpotentialzuständen ebenfalls gemäß n^{-3} sinkt, begrenzt nur die experimentelle Auflösung die Unterscheidung der Bildpotentialzustände für große n . Rechnungen für die

ersten fünf Bildpotentialzustände im Rahmen der GW-Näherung zeigen, dass die Lebensdauern des ersten und zweiten Bildpotentialzustands etwas länger sind, als die n^3 -Skalierung es vermuten ließe, aber die Lebensdauern bereits ab dem dritten Bildpotentialzustand recht genau dieser Skalierung entsprechen [75].

Damm u. a. [14] nutzten die Adsorption von Edeltgasschichten auf Cu(111) und Ag(111), um Bildpotentialzustände von der Oberfläche zu entkoppeln. Dadurch sinkt die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände und der erste Bildpotentialzustand wird zu Energien oberhalb der projizierten Bandlücke verschoben. Dadurch wird zusätzlich ein elastischer Zerfall in das Kontinuum von Volumenzuständen möglich. Dieser spiegelt sich deutlich in der Lebensdauer wieder. Borisov u. a. [57] untersuchten bei Bildpotentialresonanzen die Rolle von inelastischem Zerfall und dem elastischen Zerfall in das Kontinuum. Dazu simulierten sie die Ausbreitung von Wellenpaketen [76] in einem eindimensionalen Modellpotential. Sie erhielten damit die energetische Breite der Resonanzen. Diese skaliert demnach wie die diskreten Bildpotentialzuständen gemäß n^{-3} , in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an Ag(111) [16].

Mit der Methode der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission ist es möglich, die Lebensdauern von Bildpotentialzuständen und -resonanzen direkt aus dem beobachteten Zerfall zu bestimmen [77]. Dies wurde bereits in frühen Experimenten von Schoenlein u. a. [35] gezeigt. Allerdings sind die dort für den ersten Bildpotentialzustand von Ag(100) bestimmten Lebensdauern, vermutlich präparationsbedingt, deutlich zu niedrig. Der eigentliche Durchbruch gelang mit den Experimenten an Cu(100) durch Höfer u. a. [5]. Die Untersuchung von Quantenschwebungen im 2PPE Signal ermöglichte dabei erstmals, die ganze Rydbergserie der Bildpotentialzustände von $n = 1$ bis 6 zu spektroskopieren und ihre Lebensdauern zu bestimmen. So konnte unter anderem die bereits von Echenique und Pendry [6] vorhergesagte n^3 -Skalierung experimentell bestätigt werden [5, 77]. Basierend auf umfangreichen Vielteilchenrechnungen des Elektron-Lochpaarzerfalls, die in der Folgezeit durchgeführt wurden [40, 75, 78], konnten experimentelle und theoretische Lebensdauern für diese und andere Oberflächen auch absolut mit zufriedenstellender Genauigkeit verglichen werden [37].

Als weitere Möglichkeit können Lebensdauern aus der energetischen Breite eines Zustands berechnet werden. Auf diese Weise wurde beispielsweise die Lebensdauer der ersten Bildpotentialresonanz auf Au(111) auf 4 fs abgeschätzt [7]. Eine solche Abschätzung aus der Zustandsbreite ist zwangsläufig bei derart kurzen Lebensdauern sehr grob.

Die n^3 -Abhängigkeit der Lebensdauern kann in einem quasi-klassischem Bild verstanden werden [79]. Darin trifft das Elektron von der Vakuumseite auf die Metalloberfläche und wird dort reflektiert. Die Coulomb-Kraft, die das Bildpotential erzeugt, sorgt dafür, dass das Elektron nach kurzer Zeit wieder zur Oberfläche zurückkehrt. Es springt quasi auf der Metalloberfläche wie ein Tischtennisball auf der Platte. Die Zeit, die das Elektron braucht, um zur Metalloberfläche zurückzukehren wird durch das Bildpotential und die Energie des Elektrons bestimmt. Daraus ergibt sich eine n^3 -Abhängigkeit der klassischen Oszillationsperiode [80].

Wegen der Impulserhaltung kann ein Elektron um so leichter ein Photon absorbieren, je näher es sich an der Metalloberfläche befindet, die einen Teil des Impulses aufnimmt. Entsprechend wird das Photoemissionssignal größer, wenn sich das Elektron nah an der Oberfläche befindet, und kleiner, wenn es weit davon entfernt ist. Dies ist in diesem Bild die Erklärung für Quantenschwörungen in der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie und dafür, dass die Dipolmatrixelemente für die Photoemission bei höheren Bildpotentialzuständen kleiner werden.

Bei Bildpotentialresonanzen (Abschnitt 2.2.4) ist die Situation grundlegend anders als bei Bildpotentialzuständen in der Bandlücke. Die Wellenfunktionen der Resonanzen bilden eine Blochwelle im Volumen, reichen also unendlich weit hinein. Lediglich die Amplitude der Wellenfunktionen ist vor der Oberfläche erhöht (Abbildung 2.8). Dadurch können Elektronen nach der Anregung elastisch in das Volumen hinein zerfallen. Kennzeichen der Resonanz ist ein Maximum in der lokalen Zustandsdichte vor der Oberfläche. Über die Heisenbergsche Unschärferelation ist die Breite der Resonanz mit der elastischen Lebensdauer verbunden.

2.3 Zwei-Niveau-Systeme

Die in Abschnitt 2.2.5 erläuterten Modellpotentiale eignen sich, um Oberflächenzustandsdichten zu berechnen. Die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie bildet aber nicht direkt die Zustandsdichte ab. Um die experimentellen Ergebnisse angemessen beurteilen zu können, muss daher auch der Prozess der Photoemission berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für Resonanzen, bei denen Effekte wie der Fano-Effekt auftreten können, die sich nicht direkt aus der Zustandsdichte ableiten lassen. Die Photoemission wird häufig im

Dichtematrixformalismus betrachtet [48].

Um optische Übergänge im System der Bildpotentialzustände zu simulieren, wird die Dichtematrixformulierung der nicht-relativistischen Quantenmechanik verwendet. Die Grundlagen dazu werden im Folgenden zunächst ausführlich an einem Zwei-Niveau-System dargestellt. Die Überlegungen lassen sich leicht auf ein n -Niveau-System übertragen. Zum grundlegenden Verständnis des Formalismus' und vieler Vorgänge reichen aber zwei Niveaus oft aus.

Ein Zwei-Niveau-System besteht aus einem Grundzustand $|0\rangle$ und einem angeregten Zustand $|1\rangle$. Das System wird ohne Wechselwirkung durch die Hamiltonmatrix $H_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$ beschrieben, wobei ε die Energie des jeweiligen Eigenzustands bezeichnet.

Nach der Liouville-von-Neumann-Gleichung gilt für die Dichtematrix $\rho(t)$

$$\dot{\rho} = -i [H, \rho] \quad (2.13)$$

$$\dot{\rho}_{ij} = -i (H_{i1}\rho_{1j} + H_{i2}\rho_{2j} - H_{1j}\rho_{i1} - H_{2j}\rho_{i2}) \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \begin{pmatrix} 0 & i(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{12} \\ -i(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{21} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & i\omega_{12}\rho_{12} \\ -i\omega_{12}\rho_{21} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \omega_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Während die Diagonalelemente zeitlich konstant bleiben, ergibt sich die zeitliche Entwicklung der Nichtdiagonalelemente zu

$$\rho_{ij} \propto e^{i\omega_{ij}t}. \quad (2.16)$$

Diese Zeitabhängigkeit kann entfernt werden, indem man das System in einem rotierenden Bezugssystem betrachtet, was zunächst noch keine Näherung darstellt

$$\rho_{ij} = \tilde{\rho}_{ij} e^{i\omega_{ij}t} \quad (2.17)$$

$$H_{ij} = \tilde{H}_{ij} e^{i\omega_{ij}t} \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow \dot{\tilde{\rho}}_{ij} = -i [H, \rho]_{ij} e^{-i\omega_{ij}t} - i\omega_{ij}\tilde{\rho}_{ij} = 0. \quad (2.19)$$

Damit sind sowohl die Hamiltonmatrix \tilde{H} als auch die Dichtematrix $\tilde{\rho}$ im nicht wechselwirkenden System zeitunabhängig, was die numerische Integration der Liouville-von-Neumann-Gleichung stark vereinfacht und beschleunigt.

2 Physikalischer Hintergrund

Häufig wird anstelle der Matrixelemente mit anderen physikalischen Größen gerechnet, nämlich [81]

$$\text{Polarisation} \quad p_{ij} = \rho_{ij} + \rho_{ji} = 2\text{Re}(\rho_{ij}), \quad (2.20)$$

$$\text{Strom} \quad j_{ij} = i(\rho_{ji} - \rho_{ij}) = 2\text{Im}(\rho_{ij}), \quad (2.21)$$

$$\text{Inversion} \quad I_{ij} = \rho_{ii} - \rho_{jj}. \quad (2.22)$$

Mit diesen Größen gilt

$$\frac{d}{dt} p_{ij} = -\omega_{ij} j_{ij}, \quad (2.23)$$

$$\frac{d}{dt} j_{ij} = \omega_{ij} p_{ij}, \quad (2.24)$$

$$\frac{d}{dt} I_{ij} = 0. \quad (2.25)$$

Polarisation und Strom schwingen also sinusförmig um 90° versetzt. Da sich die Besetzung der Zustände nicht ändert, bleibt die Inversion unverändert.

2.3.1 Optisch gekoppelte Zustände

Die beiden Zustände des Zwei-Niveau-Systems sollen nun optisch gekoppelt sein. Die Stärke der optischen Kopplung wird in Dipolnäherung durch das Übergangsmatrixelement $\mu_{12} = \mu_{21}^* = \langle 0|\mathbf{d}|1\rangle = \langle 0|e\mathbf{r}|1\rangle$ beschrieben. Daraus ergibt sich die optische Polarisationsmatrix $P = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12} \\ \mu_{21} & 0 \end{pmatrix}$, welche wiederum zur Licht-Materie-Wechselwirkungsmatrix $H_L(t) = -E(t) \cdot P$ führt. Dabei ist $E(t)$ das elektrische Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle.

Das wechselwirkende Gesamtsystem wird also beschrieben durch

$$H(t) = H_0 + H_L(t) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -\mu_{12}E(t) \\ -\mu_{12}^*E(t) & \epsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Der zeitunabhängige Operator H_0 beschreibt das System ohne Wechselwirkung, während der zeitabhängige $H_L(t)$ die Wechselwirkung beschreibt. Die Zeitabhängigkeiten werden im Folgenden nicht mehr explizit mitgeführt, sind aber weiterhin gegeben.

Um im rotierenden Bezugssystem arbeiten zu können, muss auch H_L in dieses überführt werden. Das gelingt mit

$$H_L = \tilde{H}_L e^{i\omega_{ij}t} = -\tilde{E}_{ij} \cdot P. \quad (2.27)$$

Damit ergibt sich

$$\dot{\rho}_{ij} = -i [\tilde{H}, \tilde{\rho}]_{ij} - i\omega_{ij} \tilde{\rho}_{ij} = -i [H_0 + \tilde{H}_L, \tilde{\rho}]_{ij} - i\omega_{ij} \tilde{\rho}_{ij} \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow \dot{\rho} = \begin{pmatrix} -2\text{Im}(\mu_{12} \tilde{E}_{12} \tilde{\rho}_{21}) & i\mu_{12} \tilde{E}_{12} \omega_{12} \\ -i\mu_{12}^* \tilde{E}_{12}^* \omega_{12} & 2\text{Im}(\mu_{12} \tilde{E}_{12} \tilde{\rho}_{21}) \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Vektorielle Darstellung

Wenn μE reell ist, gelten für Polarisation $p = p_{12}$, Strom $j = j_{12}$ und Inversion $I = I_{12}$

$$\frac{d}{dt} p = -\omega j, \quad (2.30)$$

$$\frac{d}{dt} j = \omega p - 2I\mu E, \quad (2.31)$$

$$\frac{d}{dt} I = 2\mu E j. \quad (2.32)$$

Definiert man die Vektoren

$$\vec{S} = (p, j, I), \quad (2.33)$$

$$\vec{\Omega} = (2\mu E, 0, \omega_{12}), \quad (2.34)$$

dann kann man die Gleichungen zusammenfassen als

$$\frac{d}{dt} \vec{S} = \vec{\Omega} \times \vec{S} \quad (2.35)$$

Prozesse unterschiedlicher Ordnung

Angenommen, das System befinde sich anfangs im Grundzustand

$$\tilde{\rho}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Durch einen Lichtpuls werden nach Gleichung 2.29 als Effekt erster Ordnung die Nichtdiagonalelemente von ρ besetzt. Die Diagonalelemente bleiben unver-

ändert, da ρ_{12} und ρ_{21} im Grundzustand nicht besetzt sind

$$\dot{\tilde{\rho}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & i\mu_{12}\tilde{E}_{12}\omega_{12} \\ -i\mu_{12}^*\tilde{E}_{12}^*\omega_{12} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

$$\Rightarrow \tilde{\rho}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & \tilde{\rho}_{12}^{(1)} \\ \tilde{\rho}_{12}^{(1)*} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Erst als Effekt zweiter Ordnung ändern sich die Besetzungen n der Zustände

$$\dot{\tilde{\rho}}^{(2)} = \begin{pmatrix} -2\text{Im}(\mu_{12}\tilde{E}_{12}\tilde{\rho}_{12}^{(1)*}) & i\mu_{12}\tilde{E}_{12}\omega_{12} \\ -i\mu_{12}^*\tilde{E}_{12}^*\omega_{12} & 2\text{Im}(\mu_{12}\tilde{E}_{12}\tilde{\rho}_{12}^{(1)*}) \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

$$\Rightarrow \tilde{\rho}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 - n_2^{(2)} & \rho_{12}^{(2)} \\ \rho_{12}^{(2)*} & n_2^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

2.3.2 Näherung rotierender Wellen

Die einzige zeitabhängige Größe auf der rechten Seite von Gleichung 2.29 ist $\tilde{E}(t)$. Das elektrische Feld $E(t)$ eines Laserpulses kann oft in einen langsam variierenden Teil $E_0(t)$ und eine schnelle kosinusförmige Schwingung der Frequenz ω_L zerlegt werden

$$E(t) = E_0(t) \left(e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t} \right) \quad (2.41)$$

$$\tilde{E}_{ij}(t) = E_0(t) \left(e^{i(\omega_L - \omega_{ij}t)} + e^{-i(\omega_L + \omega_{ij}t)} \right). \quad (2.42)$$

Sind ω_L und $|\omega_{ij}|$ deutlich unterschiedlich, dann oszillieren beide Summanden in Gleichung 2.42 schnell gegenüber E_0 . Das Integral über \tilde{E} ergibt dann näherungsweise 0. Ein derartiger Laserpuls lässt das System also praktisch unverändert. Sind ω_L und $|\omega_{ij}|$ ähnlich, dann wird das System deutlich beeinflusst, wobei einer der Summanden in Gleichung 2.42 den Hauptbeitrag liefert, während der andere sehr schnell oszilliert. Wird dieser schnell oszillierende Summand vernachlässigt, ergibt sich für \tilde{E}_{ij} eine mit dem System mitrotierende Welle. Diese Näherung wird *Näherung rotierender Wellen* genannt, oder auf englisch *rotating wave approximation*. Dadurch, dass die schnelle Oszillation wegfällt, kann die Differentialgleichung sehr viel schneller numerisch integriert werden.

Diese Näherung ist für extrem kurze Pulse nicht mehr gut erfüllt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Pulslängen und Zentralfrequenzen ist die Halbwertsdauer der Pulse etwa 15 bis 70 Oszillationsperioden lang. Die Näherung ist damit gut erfüllt und wurde verwendet.

2.3.3 Phänomenologische Lebensdauer

In vielen Fällen nehmen Zustandsbesetzungen oder Kohärenzen auf Grund von inelastischen Prozessen ab. Die zugrundeliegenden Prozesse sind oft nur schwer oder gar nicht in das Modell zu integrieren. Sie führen jedoch zu einem oft näherungsweise exponentiellen Zerfall der Zustandsbesetzung oder der Kohärenz. Daher kann man sie phänomenologisch mit einschließen.

Die T_1 -Zeit beschreibt den Zerfall der Besetzung eines Zustands gegen die Besetzung ρ_{ii}^0 gemäß

$$\rho_{ii}(t) = \rho_{ii}^0 + (\rho_{ii}(t_0) - \rho_{ii}^0) e^{-\frac{t-t_0}{T_{1,ii}}} \quad (2.43)$$

$$\Rightarrow \dot{\rho}_{ii} = -\frac{\rho_{ii} - \rho_{ii}^0}{T_{1,ii}} = -(\rho_{ii} - \rho_{ii}^0) \Gamma_{ii}. \quad (2.44)$$

Die Dephasierung eines Zustands i wird dagegen durch die reine Dephasierungszeit $T_{2,i}^*$ beschrieben. Sie wirkt sich auf die Polarisation und den Strom zwischen zwei Zuständen aus. Diese zerfallen mit der Zeitkonstanten

$$\frac{1}{T_{2,ij}} = \frac{1}{2T_{1,i}} + \frac{1}{2T_{1,j}} + \frac{1}{T_{2,i}^*} + \frac{1}{T_{2,j}^*} = \Gamma_{ij}, i \neq j. \quad (2.45)$$

Die Nichtdiagonalelemente ändern sich also gemäß

$$|\rho_{ij}(t)| = |\rho_{ij}(t_0)| e^{-\frac{t-t_0}{T_{2,ij}}}. \quad (2.46)$$

Mit Gleichung 2.15 folgt daraus

$$\dot{\rho}_{ij} = i\omega_{ij}\rho_{ij} - \frac{\rho_{ij}}{T_{2,ij}} = i\omega_{ij}\rho_{ij} - \rho_{ij}\Gamma_{ij}. \quad (2.47)$$

Schreibt man diese Differentialgleichungen in Form von Polarisation p , Strom j und Inversion I , erhält man bei $T_{1,1} = T_{1,2} = T_1$

$$\frac{d}{dt}p = \dot{\rho}_{12} + \dot{\rho}_{21} = \omega_{12}j - \frac{p}{T_{2,12}} \quad (2.48)$$

$$\frac{d}{dt}j = i(\dot{\rho}_{12} - \dot{\rho}_{21}) = -\omega_{12}p - \frac{j}{T_{2,12}} \quad (2.49)$$

$$\frac{d}{dt}I = \rho_{22} - \rho_{11} = -\frac{\rho_{22} - \rho_{22}^0}{T_{1,22}} + \frac{\rho_{11} - \rho_{11}^0}{T_{1,11}} = -\frac{I - I_0}{T_1}. \quad (2.50)$$

2 Physikalischer Hintergrund

Fügt man zu Gleichung 2.35 eine phänomenologische Zerfallszeit hinzu, wird sie also zu

$$\frac{d}{dt} \vec{S} = \vec{\Omega} \times \vec{S} - \left(\frac{\frac{p}{T_2}}{\frac{I-I_0}{T_1}} \right). \quad (2.51)$$

Dies ist die *optische Blochgleichung*. Sie ist äquivalent zu der Blochgleichung für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System [82].

Der hier vorgestellte Weg, Zerfalls- und Dekohärenzzeiten über die optischen Blochgleichungen einzuführen, wird von Klamroth u. a. [48] mit Modellpotentialrechnungen kombiniert, um 2PPE-Spektren zu beschreiben. Jørgensen u. a. [83] benutzen den allgemeineren Halbgruppenansatz, um solche Spektren im Rahmen der Dichtematrixtheorie zu beschreiben. Die optischen Blochgleichungen lassen sich als eine Näherung aus diesem Ansatz herleiten [84]. Auf beiden Wegen zur Beschreibung des Zerfalls wird implizit die Markow-Näherung verwendet.

2.3.4 Nicht-Eigenzustände

Nicht in allen Fällen sind die gegebenen Zustände Eigenzustände des Systems. Dann ist H_0 weiterhin reell und symmetrisch, aber nicht mehr diagonal

$$H_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & V_{12} \\ V_{21} & \varepsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

Damit wird Gleichung 2.15 zu

$$\dot{\rho} = \begin{pmatrix} -2\text{Im}(V_{21}\rho_{12}) & i\omega_{12}\rho_{12} - iV_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) \\ -i\omega_{12}\rho_{21} + iV_{21}(\rho_{22} - \rho_{11}) & 2\text{Im}(V_{21}\rho_{12}) \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

beziehungsweise im rotierenden Bezugssystem zu

$$\dot{\tilde{\rho}} = \begin{pmatrix} -2\text{Im}(\tilde{V}_{21}\tilde{\rho}_{12}) & -i\tilde{V}_{12}(\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \\ i\tilde{V}_{21}(\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) & 2\text{Im}(\tilde{V}_{21}\tilde{\rho}_{12}) \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

$$V_{ij} = \tilde{V}_{ij} e^{i\omega_{ij}t}. \quad (2.55)$$

Die Kopplung V zwischen den Zuständen führt zu einer Stromänderung $\frac{d}{dt}j = \omega p + 2VI$, die von der Inversion, also der Besetzung der Zustände abhängt.

2.3.5 Mehr als zwei Niveaus

Während für eine rudimentäre Beschreibung optischer Experimente meist zwei Zustände ausreichen, werden zur Beschreibung der Zweiphotonen-Photoemission mindestens drei Niveaus benötigt. Bei mehr als zwei Niveaus bleibt $\tilde{\rho}$ im nicht wechselwirkenden System (Gleichung 2.19) weiterhin zeitunabhängig. Sind die Zustände optisch gekoppelt, wird aus Gleichung 2.28

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{\rho}}_{ij} &= -i [\tilde{H}, \tilde{\rho}]_{ij} - i\omega_{ij}\tilde{\rho}_{ij} = -i \sum_k (\tilde{H}_{ik}\tilde{\rho}_{kj} - \tilde{H}_{kj}\tilde{\rho}_{ik}) - i\omega_{ij}\tilde{\rho}_{ij} \\ &= i\tilde{H}_{ij}(\rho_{ii} - \rho_{jj}) - i \sum_{k \neq i,j} (\tilde{H}_{ik}\tilde{\rho}_{kj} - \tilde{H}_{kj}\tilde{\rho}_{ik}).\end{aligned}\quad (2.56)$$

Für die Diagonalelemente ergibt sich somit weiterhin

$$\dot{n}_i = \dot{\rho}_{ii} = 2 \sum_{k \neq i} \text{Im}(\tilde{H}_{ik}\tilde{\rho}_{ki}), \quad (2.57)$$

während bei den Nichtdiagonalelementen $\dot{\tilde{\rho}}_{ij, i \neq j}$ eine zusätzliche Summe auftritt, welche alle anderen Nichtdiagonalelemente von \tilde{H} und $\tilde{\rho}$ enthält, die in der gleichen Zeile oder Spalte stehen wie ρ_{ij} . Die Auswirkungen werden bei der Betrachtung eines Drei-Niveau-Systems deutlich.

Die drei Zustände seien an ihre jeweiligen Nachbarzustände optisch gekoppelt. Direkte Übergänge zwischen anderen Zuständen seien verboten

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -\mu_{12}\tilde{E}_{12} & 0 \\ -\mu_{12}^*\tilde{E}_{12}^* & \epsilon_2 & -\mu_{23}\tilde{E}_{23} \\ 0 & -\mu_{23}^*\tilde{E}_{23}^* & \epsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Im Grundzustand sei der erste Zustand besetzt $n_1 = \rho_{11} = 1$ und die anderen unbesetzt. Als Prozess erster Ordnung ergibt sich wieder eine Polarisation zwischen erstem und zweitem Zustand

$$\rho^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & \rho_{12}^{(1)} & 0 \\ \rho_{12}^{(1)*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Im nächsten Schritt wird als Prozess zweiter Ordnung aber nicht nur der zweite Zustand besetzt, sondern es entsteht auch eine Polarisation zwischen erstem

und dritten Zustand

$$\dot{\tilde{\rho}}^{(2)} = \begin{pmatrix} -2\text{Im}(\mu_{12}\tilde{E}_{12}\rho_{12}^{(1)*}) & i\mu_{12}\tilde{E}_{12} & -i\mu_{23}\tilde{E}_{23}\rho_{12}^{(1)} \\ -i\mu_{12}^*\tilde{E}_{12}^* & 2\text{Im}(\mu_{12}\tilde{E}_{12}\rho_{12}^{(1)*}) & 0 \\ i\mu_{23}^*\tilde{E}_{23}^* & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

$$\Rightarrow \tilde{\rho}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 - n_2^{(2)} & \tilde{\rho}_{12}^{(2)} & \tilde{\rho}_{13}^{(2)} \\ \tilde{\rho}_{12}^{(2)*} & n_2^{(2)} & 0 \\ \tilde{\rho}_{13}^{(2)*} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Gleichung 2.56 besteht aus zwei Summanden. Die Änderung der Nichtdiagonalelemente durch den ersten Summanden verschwindet, sobald alle Zustände gleich besetzt sind ($n_1 = n_2 = n_3$). Dies ist bei dem zweiten Summanden nicht der Fall. Dadurch kann im Extremfall der dritte Zustand besetzt werden, ohne dass sich im zweiten Zustand eine Population aufbaut. Dies ist der direkte Zwei-Photonen-Übergang über einen virtuellen Zwischenzustand. Da der Zwischenzustand dabei nicht besetzt wird, kann er auch weit außerhalb der Resonanz liegen. Im Gegensatz dazu muss der Abstand zwischen erstem und drittem Zustand einer Summen- oder Differenzfrequenz des einfallenden Lichts entsprechen, um über diesen Prozess besetzt werden zu können.

Zur Beschreibung eines 2PPE-Signals eines einfachen Prozesses, bei dem nur ein Bildpotentialzustand besetzt wird, ist ein System mit drei Zuständen meist ausreichend. Wenn mehr Bildpotentialzustände besetzt sind, müssen entsprechend mehr Zustände berücksichtigt werden. Zusätzlich muss unter Umständen berücksichtigt werden, dass aus einem Grundzustandskontinuum angeregt wird und auch die im Endzustand freien Elektronen ein Kontinuum bilden.

2.4 Fano-Effekt

Wenn ein diskreter Zustand resonant mit einem Kontinuum von Zuständen liegt, interferiert die Wellenfunktion des diskreten Zustands mit den Wellenfunktionen des Kontinuums. Dies kann durch eine Kopplung V_ϵ des Zustands an das Kontinuum beschrieben werden. Dadurch entsteht anstelle des diskreten Zustands bei ϵ_0 eine Resonanz in der Zustandsdichte. Ist das Kontinuum flach, das heißt die Zustandsdichte g_0 des Kontinuums unabhängig von der Energie ϵ , und die Kopplung V ebenfalls energieunabhängig, dann ist diese Resonanz in

der Zustandsdichte lorentzförmig [85]. Ihre Form ist gegeben durch

$$g(\varepsilon) = \frac{\Gamma}{2\pi \left((\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4} \right)} \quad (2.62)$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Gamma = 2\pi V^2 g_0. \quad (2.63)$$

Dies bezeichnet man als *homogene Verbreiterung*. Ein Elektron kann elastisch ins Kontinuum zerfallen. Es ergibt sich die elastische Lebensdauer

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (2.64)$$

Für eine nähere Betrachtung bezeichne ϕ die Eigenfunktion des diskreten Zustands. Die Eigenfunktionen des Kontinuums werden mit ψ_ε bezeichnet. Für das System gilt daher

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \varepsilon_0 \quad (2.65a)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon'} | H | \psi_\varepsilon \rangle = \varepsilon \delta(\varepsilon' - \varepsilon) \quad (2.65b)$$

$$\langle \psi_\varepsilon | H | \phi \rangle = V_\varepsilon. \quad (2.65c)$$

Die Resonanz kann auch nach Abschnitt 2.3.4 in Matrixnotation beschrieben werden, wenn das Kontinuum diskretisiert wird [86]. Die Eigenfunktionen des Gesamtsystems haben die Form

$$\Psi_\varepsilon = a_\varepsilon \phi + \int b_{\varepsilon, \varepsilon'} \psi_{\varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (2.66)$$

Mit Gleichung 2.65 gilt damit

$$\langle \Psi_\varepsilon | H | \phi \rangle = \varepsilon_0 a + \int V_{\varepsilon'} b_{\varepsilon'} d\varepsilon' = \varepsilon a_\varepsilon, \quad (2.67a)$$

$$\langle \Psi_\varepsilon | H | \psi_{\varepsilon'} \rangle = V_{\varepsilon'} a + \varepsilon' b_{\varepsilon'} = \varepsilon b_{\varepsilon, \varepsilon'}. \quad (2.67b)$$

Diese Gleichungen lassen sich in guter Näherung analytisch lösen [9].

In Abbildung 2.11 ist eine Situation dargestellt, in der eine Resonanz aus einem Grundzustand heraus angeregt wird. Dabei kommt es zu einer asymmetrischen Linienform im Absorptionsspektrum. Dieser Effekt wurde 1961 von Fano [9]

2 Physikalischer Hintergrund

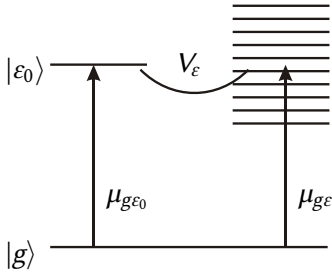


Abbildung 2.11: Ein diskreter Zustand liegt resonant zu einem Kontinuum. Beide werden aus einem gemeinsamen Grundzustand optisch angeregt.

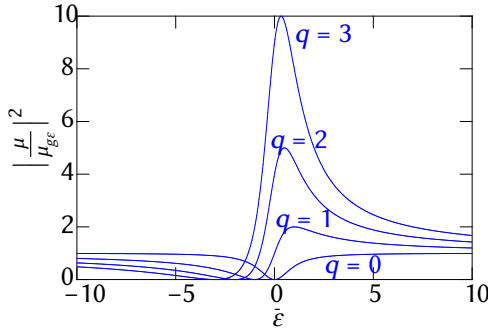


Abbildung 2.12: Theoretische Fano-Profile für eine isolierte Resonanz in einem flachen Kontinuum. Aufgetragen ist die Absorption $|\mu|^2$ normiert auf die Absorption $|\mu_{g\epsilon}|^2$ des ungestörten Kontinuums. Für negative q ergeben sich gespiegelte Kurvenverläufe.

erklärt und wird daher *Fano-Effekt* genannt. Die Absorptionsprofile können, neben dem von Fano gewählten Weg, den Hamiltonoperator zu diagonalisieren, auch im Rahmen der Streutheorie [12, 87] oder Matrixalgebra [86] berechnet werden.

Abbildung 2.12 zeigt typische Fanolinien. Der Parameter

$$q = \frac{1}{\pi V_\epsilon g_0} \frac{\mu_{g\bar{\epsilon}_0}}{\mu_{g\epsilon}} \quad (2.68)$$

misst, wie stark der diskrete Zustand (Matrixelement $\mu_{g\bar{\epsilon}_0}$) im Verhältnis zu den Kontinuumszuständen (Matrixelement $\mu_{g\epsilon}$) angeregt wird. Ist die Kopplung V_ϵ energieabhängig, dann verschiebt sich die Energie der Resonanz $\bar{\epsilon}_0$ gegenüber dem ursprünglichen diskreten Zustand bei ϵ_0 . Die Kurven sind gegenüber der Energie $\bar{\epsilon} = \frac{2}{\Gamma}(\epsilon - \bar{\epsilon}_0)$ aufgetragen. Die Matrixelemente sind in der Graphik als reell angenommen. Bei komplexen Matrixelementen ergibt sich keine vollständige Antiresonanz [81].

2.4.1 Gefangene Resonanzen

Mehrere Resonanzen, die eng beieinander liegen, beeinflussen sich gegenseitig. Wenn zwei Zustände aus einem Grundzustand heraus kohärent angeregt werden, dann gibt es eine Schwebung in der Polarisierung zwischen diesen beiden Zuständen. Falls die Zustände eine unabhängige Zerfallsmöglichkeit besitzen, nimmt die Polarisierung zusätzlich exponentiell ab. Eine solche unabhängige Zerfallsmöglichkeit kann eine phänomenologische Zerfallskonstante nach Abschnitt 2.3.3 sein, oder zwei getrennte Kontinua, die an jeweils einen der Zustände koppeln. Die Kopplung an das Kontinuum kann durch die Breite Γ (Gleichung 2.63) angegeben werden, die ein solcher Zustand besäße.

Zerfallen die Besetzungen beider Zustände elastisch über dasselbe Kontinuum, kommt es zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen den Zuständen. Betrachtet man die Polarisierung zeitabhängig, können drei Fälle unterschieden werden [81, 88] (Abbildung 2.13).

Ist die Kopplung Γ der Zustände kleiner als ihr energetischer Abstand ω_{12} , dann wird die Schwebung in der Polarisierung zwischen beiden Zuständen langsamer, dies entspricht der unterkritischen Dämpfung eines Oszillators (Schwingfall). Die Schwingungsfrequenz ist $\omega = \sqrt{\omega_{12}^2 - \Gamma^2}$ und die resultierende Dämpfungskonstante $\Gamma_{\text{res}} = \Gamma$.

Wenn die Kopplung Γ der Zustände gleich ihrem energetischen Abstand ω_{12} ist, ergibt sich der Fall einer kritischen Dämpfung, auch aperiodischer Grenzfall genannt. In diesem Grenzfall verschwindet gerade die Oszillation vollständig und die resultierende Dämpfung $\Gamma_{\text{res}} = \Gamma$ der Polarisierung wird maximal. Direkt nach der Anregung kommt es nur noch zu einem einzelnen starken Einbruch in der Polarisierung.

Liegen die Zustände enger zusammen als ihre Kopplung Γ , liegt der überkritisch gedämpfte Fall vor (Kriechfall). Auch hier kommt es anfangs zu einem starken Abfall in der Polarisierung, verbunden mit einer Phasenverschiebung um π . Anschließend steigt das Signal wieder an und sinkt dann nur langsam mit der Zerfallskonstanten $\Gamma_{\text{res}} = \Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - \omega_{12}^2}$. Es gibt also eine Aufspaltung in einen schnell zerfallenden Anteil und einen langsam zerfallenden Anteil. Den Effekt, dass die Lebensdauer eines Zustands trotz zunehmender Kopplung steigt, nennt man auf englisch *excitation trapping*, *resonance trapping* oder *trapped states*, oder im Hinblick auf die verringerte Linienbreite in der Absorption englisch *interference narrowing* oder *resonance narrowing*. Im Folgenden sollen derartige Resonanzen daher als *gefangene Resonanzen* bezeichnet werden.

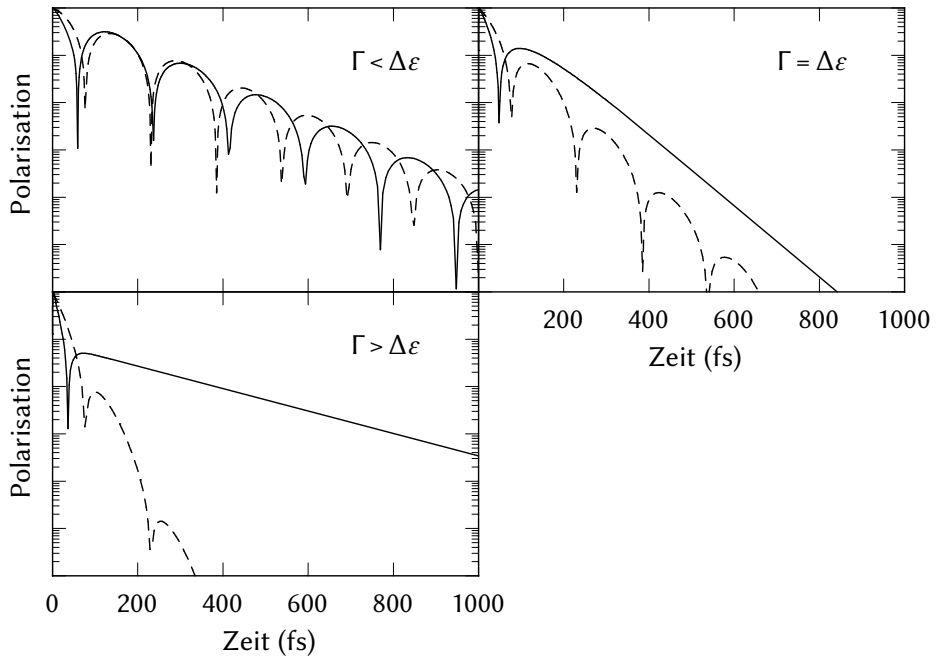


Abbildung 2.13: Logarithmische Darstellung der Zeitentwicklung der Polarisation $|p(t)|$ zwischen zwei Zuständen, die an ein Kontinuum koppeln. Die durchgezogenen Linien zeigen den Fall, dass beide Zustände an dasselbe Kontinuum koppeln. Die gestrichelten Linien zeigen den Fall, dass sie an voneinander unabhängige Kontinua koppeln. Gezeigt sind die Fälle unterkritischer ($\Gamma < \Delta\epsilon$), kritischer ($\Gamma = \Delta\epsilon$) und überkritischer ($\Gamma > \Delta\epsilon$) Kopplung Γ .

Für diese Art der Interferenz zweier Zustände macht es keinen Unterschied, ob die Kontinuumszustände mit angeregt werden oder nicht [81]. Der zeitliche Verlauf ist also, zumindest für Anregungen mit δ -Pulsen, unabhängig von q . Werden die Zustände durch einen Puls endlicher Länge angeregt, verschwindet der anfängliche Einbruch in der Polarisation ab einer gewissen Pulslänge. Im überkritischen Fall verbleibt dann lediglich ein schneller, gefolgt von einem langsamen Abfall der Polarisation. Diese Aufspaltung in Zustände, die auf deutlich unterschiedlichen Zeitskalen zerfallen, ist typisch für derartige Systeme [z.B. 89, 90]. Dagegen hängt die Linienform des Absorptionsspektrums stark von q ab, zeigt aber keinen qualitativen Unterschied zwischen unter- und überkritisch

gedämpftem Fall [81].

Der Übergang eines Quantensystems von unterkritischer zu überkritischer Kopplung und die damit verbundene Bildung von gefangenen Resonanzen konnte inzwischen experimentell mit Mikrowellen nachvollzogen werden [11]. Unter bestimmten Voraussetzungen stellt dieser Übergang einen Phasenübergang zweiter Ordnung dar [91]. In anderen Fällen liegt ein dynamischer Phasenübergang vor [92].

2.4.2 Fano-Effekt bei Rydberg-Serien

Schon in seiner grundlegenden Veröffentlichung zum Thema hat Fano im den Einfluss eines resonanten Kontinuums auf eine Rydbergserie von Zuständen betrachtet [9]. Eine ausführlichere Bearbeitung bietet Connerade und Lane [12]. Im Grenzfall schwacher Kopplung ergeben sich erwartungsgemäß kaum veränderte Fanoprofile im Absorptionsspektrum. Im Fall starker Kopplung beeinflussen sich die Linien der Rydberg-Serie gegenseitig. Die Linienform im Absorptionsspektrum verändert sich deutlich. Wird die Kopplung stärker, dann wird die Linie erst breiter und ab einer bestimmten Kopplungsstärke wieder schmaler und deutlich symmetrischer als bei schwacher Kopplung.

2.5 Experimentelle Methoden

Es gibt viele Verfahren, um elektronische Zustände zu untersuchen. Die meisten arbeiten mit einer Anregung durch Photonen oder Elektronen und der Emission von Photonen oder Elektronen. Eine Ausnahme bildet beispielsweise die Rastertunnelspektroskopie (STS⁴), bei der ein elektrisches Feld die Anregung übernimmt. Methoden, die mit Elektronen arbeiten, sind oberflächensensitiv, da die freie Weglänge der Elektronen in einem Festkörper im Regelfall klein ist gegenüber der freien Weglänge von Photonen.

Methoden, bei denen sowohl mit Elektronen angeregt wird, als auch Elektronen gemessen werden sind die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED⁵), wobei das Hauptanwendungsgebiet von LEED die Strukturuntersuchung und nicht die Spektroskopie ist. Methoden, bei denen mit Photonen angeregt wird und Elektronen gemes-

⁴Englisch: scanning tunneling spectroscopy

⁵Englisch: low energy electron diffraction

sen werden sind die Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS⁶) und die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE). Eine Methode, bei der mit Elektronen angeregt wird, aber Photonen gemessen werden, ist die inverse Photoemissions-Spektroskopie (IPES). Mit ihr können, ähnlich wie bei der 2PPE, auch unbesetzte Zustände spektroskopiert werden.

2.5.1 Zweiphotonen-Photoemission (2PPE)

Die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie basiert auf dem Photoeffekt. Dabei emittieren auf die Oberfläche treffende Photonen Elektronen. Wenn die Energie eines einzelnen Photons ausreicht, um das Elektron zu emittieren, spricht man von direkter Photoemission oder, um den Unterschied zur 2PPE zu betonen, von Einphotonen-Photoemission. Diese wird beispielsweise in der Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie genutzt, um die Energien von besetzten elektronischen Zuständen zu bestimmen.

Unbesetzte Zustände lassen sich naturgemäß in der direkten Photoemission nicht beobachten, da sich in ihnen keine Elektronen befinden, die emittiert werden könnten. Auswege bieten hier die inverse Photoemissions-Spektroskopie (IPES) und die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie. Bei der IPES fällt ein auf die Oberflächen treffendes Elektron aus einem Zustand über dem Vakuumniveau in einen unbesetzten Zustand und sendet dabei ein Photon aus, das detektiert werden kann. In der 2PPE wird der umgekehrte Weg gewählt. Durch ein erstes Photon wird ein Elektron in einen unbesetzten Zustand angeregt und daraufhin durch ein zweites Photon emittiert. Weil sich emittierte Elektronen sehr viel genauer spektroskopieren lassen als Photonen, wird in 2PPE eine höhere Energieauflösung erreicht als bei IPES. Zudem lässt sich in 2PPE erfahrungsgemäß eine deutlich höhere Signalstärke erzielen.

Wenn die Probenoberfläche eine Translationssymmetrie besitzt, bleibt nach dem Satz von Noether der Impuls von Elektronen in Symmetrierichtung erhalten. Dadurch ist es möglich, elektronische Zustände mit der Technik der Photoemissions-Spektroskopie impulsaufgelöst zu untersuchen. Dies gilt auch für die 2PPE. In besonderem Maße zum Erfolg der 2PPE hat aber die Möglichkeit zeitaufgelöster Messungen beigetragen [93].

Der in der 2PPE genutzte Prozess kann im Sinne von Abschnitt 2.3 als Drei-Niveau-System modelliert werden (Abbildung 2.14). Ein Anrege-Laserpuls hebt

⁶Englisch: X-ray photoemission spectroscopy

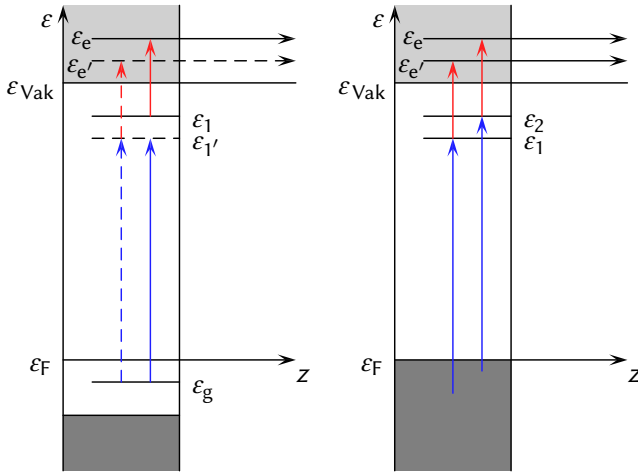


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Zweiphotonen-Photoemission. Auf der linken Seite werden Elektronen aus einem besetzten, diskretem Oberflächenzustand ε_g angeregt und entweder über ein virtuelles Zwischenniveau ε_1' in einem direkten Zwei-Photonen-Prozess emittiert (gestrichelt) oder durch den Anregepuls in einen unbesetzten Oberflächenzustand ε_1 befördert und von dort durch den Abfragepuls emittiert (durchgezogen). In letztgenanntem Fall passiert die Anregung in diesem Beispiel nicht resonant. Das rechte Schema zeigt, dass bei einer Anregung aus einem Kontinuum von Zuständen die Anregung stets resonant erfolgen kann.

Elektronen aus dem Grundzustand ε_g in einen unbesetzten Zustand ε_1 an der Oberfläche. Ein Abfragepuls emittiert diese Elektronen. Die freien Elektronen befinden sich in einem Endzustand ε_e oberhalb der Vakuumenergie.

Das System wird durch die Hamiltonmatrix

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_L = \begin{pmatrix} \varepsilon_g & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\tilde{E}_{g1}\mu_{g1} & -\tilde{E}_{ge}\mu_{ge} \\ -\tilde{E}_{g1}^*\mu_{g1}^* & 0 & -\tilde{E}_{1e}\mu_{1e} \\ -\tilde{E}_{ge}^*\mu_{ge}^* & -\tilde{E}_{1e}^*\mu_{1e}^* & 0 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

beschrieben, wobei der direkte Übergang vom Grundzustand in den Endzustand

2 Physikalischer Hintergrund

meist vernachlässigt werden kann. Der Grundzustand ist

$$\rho^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Vernachlässigt man den direkten Übergang in den Endzustand, erzeugt der Anregepuls in erster Ordnung eine Polarisation zwischen Grundzustand und Zwischenzustand (Abschnitt 2.3.1). In zweiter Ordnung wird der Zwischenzustand besetzt und es entsteht eine Polarisation zwischen Grund- und Endzustand (Abschnitt 2.3.5). Entsprechend entsteht in dritter Ordnung eine Polarisation zwischen dem angeregten Zustand und dem Endzustand. Letzterer wird als Prozess vierter Ordnung besetzt, das Photon wird also emittiert.

Die Energie der emittierten Photonen wird gemessen. Daraus kann ein Spektrum erstellt werden, aus dem die Energien der unbesetzten Zustände ermittelt werden können. Dabei ist es wichtig, dass die Energie der anregenden Photonen nicht ausreicht, um Elektronen ähnlicher Energie direkt zu emittieren. Weil das direkte Photoemissionssignal deutlich stärker ist als das der Zweiphotonen-Photoemission, würde es das 2PPE-Signal überdecken.

Die kinetische Energie des emittierten Elektrons hängt von der Austrittsarbeit Φ der Probe ab. Wird ein Elektron von einem Zwischenzustand ε_1 durch ein Photon des Probe-Laserpulses mit der Photonenenergie ω_L emittiert, besitzt es die kinetische Energie

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_1^{\text{F}} + \hbar\omega_L - \Phi, \quad (2.71)$$

wenn die Energie ε_1^{F} des Zustands bezüglich der Fermienergie angegeben ist, beziehungsweise

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_1^{\text{Vak}} + \hbar\omega_L, \quad (2.72)$$

wenn die Energie $\varepsilon_1^{\text{Vak}}$ bezüglich der Vakuumenergie angegeben ist. In letzterem Fall ist $\varepsilon_1^{\text{Vak}}$ negativ. Ein Elektron, das direkt aus dem Grundzustand ε_g über einen virtuellen Zwischenzustand emittiert wird, erhält die Energie

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_g^{\text{F}} + \hbar\omega_{L1} + \hbar\omega_{L2} - \Phi. \quad (2.73)$$

Die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Fano-Effekte legen nahe, dass weitere Zustände oder Anregungen die Energien der Elektronen zusätzlich beeinflussen können.

Die Übergangsmatrixelemente sind im Allgemeinen größer, wenn die zu überwindende Energiedifferenz kleiner ist. Daher ist es sinnvoll die Photonenenergien so zu wählen, dass Elektronen aus der Nähe der Fermi-Energie angeregt werden. Der Abfragepuls sollte entsprechend so gewählt werden, dass die Elektronen die Austrittsarbeit der Probe nur knapp überwinden. Der hier verwendete Zwei-Farben-Aufbau bietet ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, als in einem Ein-Farben-Experiment möglich wäre, da die Photonenenergie des Abfragepulses deutlich kleiner gewählt werden kann.

Die Intensität der Laserpulse kann nicht beliebig erhöht werden, da sonst Raumladungseffekte entstehen, oder gar die Probenoberfläche zerstört wird. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, ist es daher besonders wichtig, Laser-Pulse mit einer hohen Repetitionsrate zu verwenden. Die seit Ende der 80er Jahre verfügbaren Ti:Saphir-Laser bieten hierfür mit kurzen Pulsen und Repetitionsraten über 80 MHz gute Voraussetzungen.

Die benötigten Photonenenergien werden durch die Energien der zu Untersuchenden unbesetzten Zustände bestimmt. Im Fall von Bildpotentialzuständen ist die Energie an die Austrittsarbeit der Probe gekoppelt. Ti:Saphir-Laser sind über einen recht weiten Frequenzbereich durchstimmbar. Das Intensitätsmaximum von Ti:Saphir-Lasern liegt bei etwa 800 nm Wellenlänge. Pulse mit ungefähr dieser Wellenlänge werden als Abfragepulse verwendet. Für die Anregung wird die Frequenz der Pulse verdreifacht. Die damit erreichbaren Photonenenergien passen gut zu den Austrittsarbeiten vieler Metalloberflächen. Anrege- und Abfragepuls durch Frequenzvervielfachung aus derselben Quelle zu erzeugen, ist experimentell notwendig, weil beide Pulse mit fester Zeitdifferenz auf die Probenoberfläche treffen müssen. Wenn die Pulse aus verschiedenen Quellen stammten, müssten diese Quellen femtosekundengenau synchronisiert werden.

Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Gepulste Laser ermöglichen zeitaufgelöste 2PPE-Messungen. Dazu sind Pulse nötig, die vergleichbar sind mit der Zeitskala der Dynamik der untersuchten Prozesse. Um elektronische Prozesse an Metalloberflächen zu untersuchen, sind normalerweise Pulslängen unter 100 fs erforderlich.

Um die Prozesse zeitaufgelöst untersuchen zu können, werden Anrege- und Abfragepuls zeitlich gegeneinander verschoben. In Abhängigkeit davon wird die Intensität der Photoemission bei einer bestimmten Energie gemessen. Die Intensität gibt als Funktion der Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls

ein zeitabhängiges Spektrum. Auch hier bietet der verwendete Aufbau mit unterschiedlichen Wellenlängen für die Pulse deutliche Vorteile, da er ermöglicht, zu unterscheiden, welcher Puls als Anrege- und welcher als Abfragepuls gewirkt hat.

Solche zeitabhängigen Messungen ermöglichen nicht nur die Dynamik unbesetzter Zustände direkt zu beobachten, sondern teilweise auch genauere Informationen über Zustandsenergien. Dies wird durch die Quantenschwebungsspektroskopie möglich [5]. Dabei werden mehrere Zustände kohärent angeregt und die zeitabhängige Quantenschwebung zwischen diesen Zuständen in 2PPE beobachtet. Aus den Schwebungsfrequenzen lässt sich direkt auf die Energiedifferenzen zwischen den angeregten Zuständen schließen. Dadurch lassen sich auch Zustände auflösen, die im Energiespektrum wegen der spektralen Breite der Pulse nicht mehr sichtbar sind.

Weil in der Quantenschwebungsspektroskopie indirekt die Phase der Wellenfunktionen sichtbar wird, lassen sich dadurch auch Dephasierungszeiten vermessen. Die Quantenschwebungen enthalten also deutlich mehr Information über das System, als verfügbar ist, wenn nur ein einziger Zustand angeregt wird. Durch Quantenschwebungen konnten die Energien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände bis $n = 7$ auf Cu(100) [5] und Ag(111) bestimmt werden [16]. Auf der Silberoberfläche liegen alle Bildpotentialzustände außer dem ersten resonant zu Volumenbändern.

Impuls aufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Ebene Oberflächen von Kristallen besitzen Translationssymmetrien, die dazu führen, dass der Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche bei der Emission erhalten bleibt. Die Korrugation des Bildpotentials durch das Kristallgitter ist bei den Energien der Bildpotentialzustände bereits so klein, dass keine Abhängigkeit von der Kristallrichtung mehr sichtbar ist.

Um die Zustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu untersuchen, muss die Probenoberfläche senkrecht vor dem Detektor stehen. Wenn die Probe um den Winkel θ verkippt wird, besitzen die detektierten Elektronen einen Impulsanteil k_{\parallel} parallel zur Oberfläche. Aus geometrischen Überlegungen erhält man

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2\varepsilon_{\text{kin}} m} \sin \theta. \quad (2.74)$$

So können mit der Zweiphotonen-Photoemission Zustände parallelimpuls aufgelöst untersucht werden. Die Bildpotentialzustände besitzen eine einfache

parabolische Dispersion um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt

$$\varepsilon_n(k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{\text{eff},n}} + \varepsilon_n(0), \quad (2.75)$$

wobei $m_{\text{eff},n}$ die effektive Masse des n -ten Bildpotentialzustand ist. Mit zunehmendem n nähert sich die effektive Masse der freien Elektronenmasse m_e .

Starke Abweichungen der effektiven von der freien Elektronenmasse werden auf einigen Oberflächen beobachtet. Im Bild der Mehrfachstreuung kann dies darauf zurückgeführt werden, dass sich die Phasenverschiebung bei der Reflexion am Kristall energieabhängig ändert [94]. So beträgt die effektive Masse von Elektronen im ersten Bildpotentialzustand auf Ni(110) $(1,7 \pm 0,3) m_e$ [95] und auf Ag(111) $(1,3 \pm 0,15) m_e$ [94].

Aus parallelimpuls- und zeitaufgelösten Messungen können weitere Schlüsse über die Dynamik von Zuständen gezogen werden, da sich zusätzliche Zerfallskanäle öffnen [40]. Durch den Parallelimpuls können angeregte Elektronen innerhalb eines Bildpotentialzustands in Richtung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts relaxieren. Dieser Effekt kann ähnlich stark sein wie der Zerfall in Volumenbänder.

2.5.2 Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie ist eine Methode der direkten Photoemission. Dabei löst monochromatische Röntgenstrahlung (0,1 bis 10 keV Photonenenergie) Elektronen aus kernnahen Schalen der Atome heraus und photoemittiert sie. Die Energie dieser Elektronen ist weitgehend elementspezifisch, da die Wechselwirkung der Rumpfelektronen mit Elektronen anderer Atome gering ist. Bei Aluminium verändert sich die Bindungsenergie der 2p-Elektronen um etwa 2 eV von 72,65 eV bei reinem Aluminium zu 74,7 eV bei Aluminiumoxid [96].

Neben den Linien der direkten Photoemission werden in Metallen weitere Linien beobachtet, die dadurch entstehen, dass ein Elektron einen Teil seiner Energie an ein Plasmon oder ein Oberflächen-Plasmon abgibt. Wird eine Röntgenröhre verwendet, um die Röntgenstrahlen zu erzeugen, besitzt die genutzte charakteristische Strahlung der Anode Satellitenlinien bei etwas höheren Energien. Dadurch entstehen kleine zusätzliche Maxima im Spektrum. Beobachtet werden ebenfalls Auger-Elektronen und ein Hintergrund von inelastisch gestreuten Elektronen.

2.5.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Wenn ein Elektron aus einer kernnahen Schale eines Atoms herausgeschlagen wird, wird dieses Loch durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann auf zwei Arten emittiert werden. Zum einen kann sie als Röntgenstrahlung abgestrahlt werden, zum anderen kann aber auch ein anderes Elektron emittiert werden. Letzteres ist der Auger-Effekt [97]. Sowohl das Röntgenphoton als auch ein Auger-Elektron besitzen eine charakteristische Energie, die sich zur Analyse der Zusammensetzung einer Probe eignet.

Auger-Prozesse werden nach den beteiligten Atomschalen mit drei Buchstaben bezeichnet. Der erste Buchstabe gibt die Schale an, in der das Elektron fehlt, der zweite die Schale, aus der das Elektron kommt, welches das fehlende Elektron ersetzt, und der dritte Buchstabe gibt die Schale an, aus der das emittierte Elektron stammt. In Festkörpern werden Valenzelektronen dabei mit V gekennzeichnet.

Da am Auger-Effekt drei Elektronen beteiligt sind, kann er bei Wasserstoff und Helium nicht stattfinden. Ansonsten dominiert gerade bei leichten Elementen und Übergängen geringer Energie (weniger als ungefähr 500 eV) der Auger-Effekt gegenüber der Röntgen-Emission [98]. Auch beim Auger-Effekt kommt es zu einer chemischen Verschiebung, die am stärksten ausgeprägt ist, wenn Valenzelektronen am Auger-Prozess beteiligt sind. So verschiebt sich die LVV-Linie von 68 eV bei reinem Aluminium zu 57 eV bei Aluminiumoxid [99, 100].

Da die relativ kleinen Auger-Signale auf einem starken Untergrund von inelastisch gestreuten Elektronen sitzen, werden Auger-Elektronen-Spektren üblicherweise als Funktion der Zählratenänderung $dN(\epsilon)/d\epsilon$ aufgenommen. Als Position einer AES-Linie wird daher üblicherweise das Minimum der Energieableitung angegeben. Dies entspricht nicht dem Emissionsmaximum, sondern dem Punkt des stärksten Abfalls der Zählrate, dieser liegt etwas zu höheren Energien verschoben.

2.5.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen werden, wie der Name sagt, Elektronen geringer Energie (etwa 20 bis 200 eV) an einer Kristalloberfläche gebeugt. Das Beugungsbild wird beobachtet, meist auf einem Leuchtschirm. Die Elektronen haben typischerweise de-Broglie-Wellenlängen von ungefähr 1 bis

2 Å, also im Bereich der Atomabstände, sodass sie am Kristallgitter gebeugt werden können. Da die mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen sehr kurz ist (in Aluminium bei 200 eV etwa 6,8 Å, bei 50 eV nur 3,5 Å [101]), spielen nur wenige Atomlagen eine Rolle in der Erzeugung des Beugungsbilds.

Das auf dem Schirm abgebildete Beugungsbild entspricht dem reziproken Gitter der Oberfläche. Da LEED über einen Bereich der Oberfläche mittelt, ist die Interpretation dieser Beugungsmuster nicht immer ganz einfach [102]. Aperiodische Änderungen in der Oberflächenstruktur tauchen im LEED-Bild nur als diffuses Hintergrundlicht auf und führen zu weniger scharfen Punkten im Beugungsbild. Ein scharfes Beugungsbild ist daher ein Zeichen für eine wohlgeordnete Oberflächenstruktur.

Mit Elektronen sehr niedriger Energie kann LEED auch verwendet werden, um Bildpotentialzustände zu untersuchen [6, 103, 104]. Die Elektronen werden dann zwischen der Metalloberfläche und dem Bildpotential hin- und herreflektiert und interferieren dadurch. Es entstehen Reflexionsmaxima mit charakteristischem Energiespektrum [52, 105]. Wegen der sehr niedrigen Energie der Elektronen wird diese Art der Untersuchung auch VLEED⁷ genannt [105].

⁷Englisch: very low energy electron diffraction

3 Experimenteller Aufbau

Für die Experimente wurden zwei Vakuumkammern genutzt. Die SHG-Kammer für die erste Präparation und Charakterisierung der Probe und die ZAPES-II-Kammer für die eigentlichen Experimente. An beiden Kammern wurden dieselbe Ionenkanone und derselbe Manipulator, Kryostat und Probenhalter verwendet. Um niedrige Basisdrücke zu erreichen, wurden die Kammern nach jedem Öffnen etwa 48 h bei 150°C ausgeheizt.

3.1 Probe und Probenhalterungen

Die Probe ist eine zylinderförmige, einkristalline Aluminiumscheibe mit einem Durchmesser von 10 mm, die von Mateck GmbH gefertigt wurde. Als größte Verunreinigung ist Sauerstoff mit weniger als 10 ppm angegeben, gefolgt von Chlor und Cer mit jeweils weniger als 1 ppm. Dennoch ist die Reinheit des Aluminiums mit 6N angegeben. Die Scheibe ist einseitig poliert mit einer Rautiefe von weniger als 0,03 μm . Die Orientierung der Oberfläche weicht um weniger als 0,1° von der (100)-Richtung ab. Die Probe ist etwa 2 mm dick und besitzt eine umlaufende Ringnut. Für die Halterung wird ein Wolframdraht (0,5 mm) durch die Ringnut gelegt, der neben dem elektrischen auch den thermischen Kontakt sicherstellen soll. Der Haltedraht klemmt zur Temperaturmessung ein Typ-K-Thermoelement an die Probe.

Thermoelemente basieren auf dem Seebeck-Effekt. Dieser besagt, dass ein Leiter in einem Temperaturgradienten eine Spannung erzeugt. Da die Größe der Spannung vom Material abhängt, kann mit zwei Leitern aus unterschiedlichen Materialien über die Thermospannung die Temperaturdifferenz zwischen zwei Kontaktpunkten gemessen werden. Beim Typ-K-Thermoelement wird ein Leiterpaar bestehend aus einer Legierung aus 90% Nickel und 10% Chrom einerseits (Chromel) und 95% Nickel, 2% Mangan, 2% Aluminium und 1% Silizium andererseits (Alumel) verwendet. Alumel hat eine Curie-Temperatur von 463 K und ist bei Raumtemperatur ferromagnetisch [106]. Da Magnetfelder die Flugbahnen photoemittierter Elektronen ändern, wird der Alumel-Draht entmagnetisiert,

bevor der Kryostat in die Kammer gesetzt wird. Chromel wird unterhalb von 225 K ferromagnetisch [106].

Der Haltedraht der Probe wird an einen Metallblock geklemmt, der je nach Kryostat aus Kupfer oder Silber besteht. An diesem Block ist, elektrisch isoliert, auch das Filament für die Probenheizung befestigt. Das Filament stammt aus einer auf 50 W Leistung ausgelegten Halogen-Glühlampe. Übliche Betriebsleistungen zum Heizen der Probe betrugen 11 bis 15 W. Bei ersten Messungen war hinter dem Filament noch ein Hitzeschild aus Molybdän befestigt. Da die Druckmessung in der ZAPES-II-Kammer gestört wurde, wenn das Filament geheizt wurde, wurde das Hitzeschild entfernt, was die Störungen weitgehend beseitigte.

Der Halteblock wird, durch eine Saphirscheibe isoliert, am unteren Ende des Kryostaten befestigt. Da Kupfer und Silber gute Wärmeleiter sind, sorgen sie für eine gute Ankopplung der Probe. Die Trennscheibe aus Saphir (α -Al₂O₃) isoliert den Probenhalter elektrisch vom Kryostaten. Saphir besitzt eine hohe thermische Leitfähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, sodass die thermische Ankopplung weiterhin gewährleistet ist. Das Maximum der Wärmeleitfähigkeit liegt mit etwa 10 000 WK⁻¹m⁻¹ bei 30 K. Bei Raumtemperatur beträgt die Wärmeleitfähigkeit etwa 40 WK⁻¹m⁻¹ [107, 108]. Damit fungiert die Saphirscheibe als thermischer Schalter, da sie bei tiefen Temperaturen eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit besitzt, bei hohen Temperaturen die Wärme aber nur schlecht leitet.

3.2 Kryostaten

Als Kryostat wurden ein kommerziell erhältlicher Kryostat (KONTI-Kryostat UHV der CryoVac GmbH & Co. KG) sowie ein Eigenbau der Arbeitsgruppe verwendet. Ersterer ist ein Durchflusskryostat. Das Kühlmittel (Helium oder Stickstoff) fließt also durch einen Wärmetauscher am unteren Ende des Kryostaten, um diesen zu kühlen. Diese Art von Kryostat kann prinzipiell in beliebiger Orientierung eingesetzt werden.

Der Eigenbau ist ein Bad-Kryostat. Im unteren Ende des Kryostaten befindet sich also ein Bad aus Stickstoff oder Helium. Das verdampfende Kühlmittel wird abgepumpt und durch den entstehenden Unterdruck fließt weiteres Kühlmittel nach. Mit diesem Kryostaten wurden bessere Kühlleistungen (bis 22 K) erzielt. Des Weiteren besitzt er ein deutlich schlankeres Rohr im Vakuum, wodurch er mehr Spielraum in der Kammer hat.

Neben den Anschlüssen für die Kühlmittel-Zu- und -Abführung besitzen beide Kryostaten mehrere elektrische Anschlüsse. Zwei Anschlüsse ermöglichen den Betrieb des Filaments. Mit einem weiteren Anschluss wird der Probenhalter kontaktiert. Über ihn kann die Probe geerdet oder Ionenströme auf die Probe gemessen werden. Er ermöglicht auch, die Probe per Elektronenstoß zu heizen, was beim Aluminium nicht benötigt wurde. Die Thermoelemente besitzen ebenfalls Anschlüsse außerhalb des Vakuums.

3.3 Manipulator

Der Kryostat wird auf einen Manipulator geflanscht, mit dem er in alle drei Raumrichtungen verschoben und um die Längsachse gedreht werden kann. Zusätzlich verfügt der Manipulator über die Möglichkeit, den Kryostaten leicht zu verkippen. Die Drehung wird durch eine doppelt differenziell gepumpte Drehdurchführung ermöglicht. Die Drehdurchführung verträgt Temperaturen bis 150°C und limitiert damit die Ausheiztemperatur.

3.4 Präparationskammer

Die Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Als UHV-Kammer, um die Präparation der Aluminiumprobe zu testen, diente die *SHG-Kammer*. Die Abkürzung SHG steht für *second harmonic generation*, also Frequenzverdopplung, wofür die Kammer ursprünglich von Stépán [109] aufgebaut worden war. Die Kammer besteht aus der eigentlichen UHV-Kammer und einem Dosiersystem sowie dem zugehörigen Vorvakuumssystem (Abbildung 3.1).

3.4.1 Kammer

Die Kammer besitzt ein kugelförmiges Herzstück aus Edelstahl, in dem die Experimente durchgeführt werden. Sie hat einen Innendurchmesser von etwa 23 cm und verfügt über 13 Flansche, an denen die für die Experimente benötigten Geräte angeschlossen werden können. Weil die Kammer kugelförmig ist, sind alle angeschlossenen Geräte stets zur Kammermitte ausgerichtet, in der die Probe hängt. Der Manipulator mit Kryostat und Probenhalter ist an einem CF-150-Flansch oben an der Kammer angebracht.

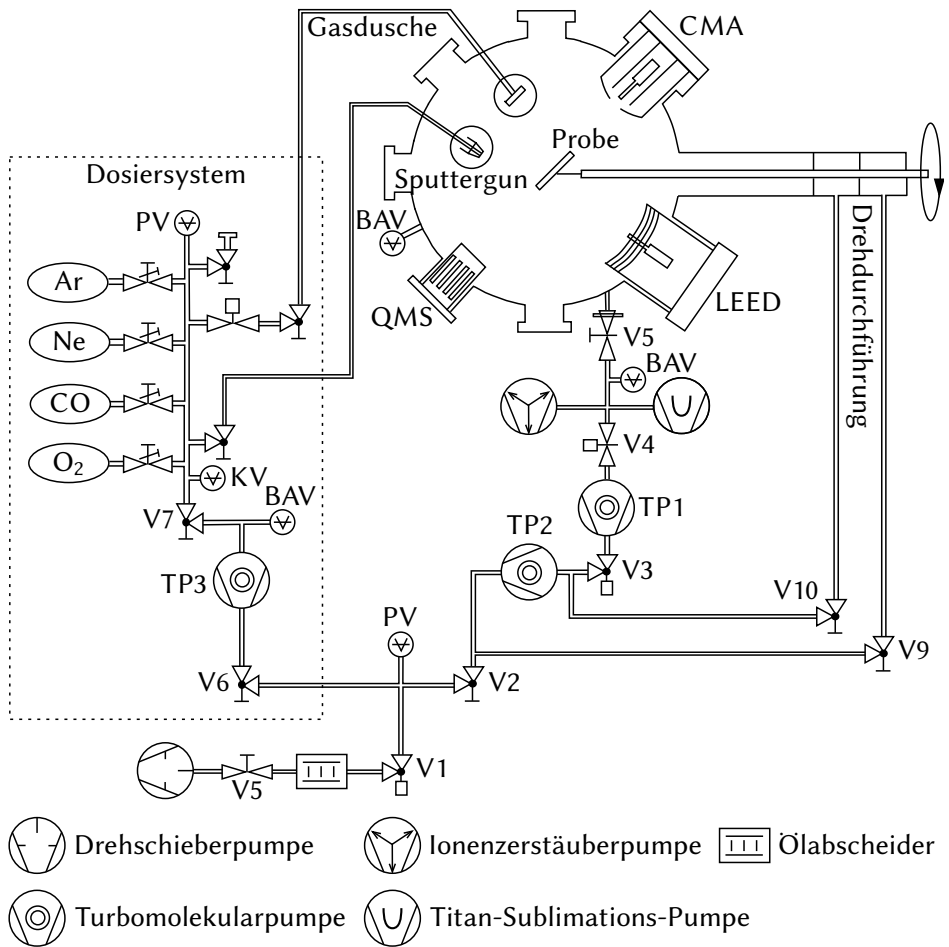


Abbildung 3.1: Schema der SHG-Kammer [nach 109, Abb. 3.1]. Der hier seitlich eingezeichnete Manipulator mit der Drehdurchführung sitzt von oben auf der Kammer.

Seitlich sind ein Gerät für LEED-Untersuchungen an einem CF-150-Flansch sowie ein Zylinderspiegelanalysator (CMA¹, Varian 981-2607) mit zentraler Elektronenkanone für AES an einem CF-100-Flansch angebracht. Beide Geräte können in die Kammer hineingefahren werden, um den Arbeitsabstand zu erreichen.

Für LEED wird ein Omicron Spectraled verwendet. Es besitzt eine 4-Gitter-Optik, mit der auch AES möglich ist, und eine zentrale Elektronenkanone. Das Beugungsbild kann auf einem Leuchtschirm mit 104 mm Durchmesser beobachtet werden. Für AES wurde anstelle des LEED-Geräts der CMA verwendet. Das Signal wird in einen Lock-In-Verstärker (EG&G 5209) eingespeist. Der Lock-In-Verstärker verfügt über eine GPIB-Schnittstelle (IEEE 488), worüber das Signal ausgelesen werden kann und computergesteuerte Rampen gefahren werden können. Von schräg oben sind eine Ionenkanone (Sputtergun) und eine Gasduche angebracht. Beide sind über getrennte Leitungen mit dem Dosiersystem verbunden.

Die Experimentalkammer sitzt mit einem CF-150-Flansch auf dem Pumpensystem (Abschnitt 3.4.3). Ein manuelles Plattenventil (V5) bietet die Möglichkeit beide zu trennen. Dieses wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Markus Raschke [110] hinzugefügt, um den Pumpensumpf bei höheren Drücken in der Messkammer abkoppeln zu können und wurde in dieser Arbeit nicht verwendet.

3.4.2 Dosiersystem

Das Dosiersystem besitzt vier Gasvorräte in Glaskolben, die durch Feindosierventile vom Vakuumsystem getrennt sind. Die Druckmessung erfolgt über die Wärmeleitfähigkeit des Restgases in einem Pirani-Vakuummeter (PV, Granville-Phillips 275 Convectron) für den Druckbereich von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar bis Atmosphärendruck und ein kapazitives Vakuummeter (KV, MKS Instruments Baratron) für die gassortenunabhängige Druckmessung. Für Drücke unterhalb von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar befindet sich eine Bayard-Alpert-Vakuummeter (BAV, Granville-Phillips) hinter dem Absperrventil zur Turbopumpe. Manuelle Eckventile trennen Kammer und Dosiersystem.

¹Englisch: cylindrical mirror analyzer

3.4.3 Pumpen

Das Vakuum in der Kammer wird von einer Turbomolekularpumpe, einer Ionenzerstäuberpumpe und einer Titansublimationspumpe aufrechterhalten. Das Vorvakuum für die Turbopumpe (Pfeifer Vakuum TMU260) mit einer Pumpleistung von bis zu 260 l/min wird von einer weiteren Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vakuum TMU065) erzeugt. Eine dritte Turbopumpe (Pfeiffer Vakuum TPU062) befindet sich am Dosiersystem. Für das Grobvakuum sorgt eine Drehschieberpumpe.

3.5 ZAPES-II-Kammer

Für die eigentlichen Experimente wurde die Probe samt Kryostat und Manipulator in die ZAPES-II-Kammer transferiert. *ZAPES* steht für *Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie*. Diese Kammer wurde von Schubert [111] entworfen und aufgebaut. Um die Probe präparieren zu können, wurde auch die Ionenkanone dort angebracht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die ZAPES-II-Kammer ein Dosiersystem gebaut.

3.5.1 Vakuumsystem

Der Aufbau der ZAPES-II-Kammer ist schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt. Die UHV-Kammer besteht aus μ -Metall, um Magnetfelder abzuschirmen. Auch hier wird der Manipulator oben auf die Kammer gesetzt. Die Ionenkanone wird seitlich angebracht.

Pumpen

Für das Vakuum in der ZAPES-II-Kammer sorgen eine Titansublimationspumpe (Eigenbau) und eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU520). Das Grobvakuum erzeugt eine Membranpumpe. Damit wird die Hauptkammer vollständig ölfrei betrieben.

Die doppelt differenziell gepumpte Drehdurchführung wird von einem Pumpstand mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe (Edwards) gepumpt. Die Drehschieberpumpe stellt auch das Grobvakuum für das Dosiersystem bereit.

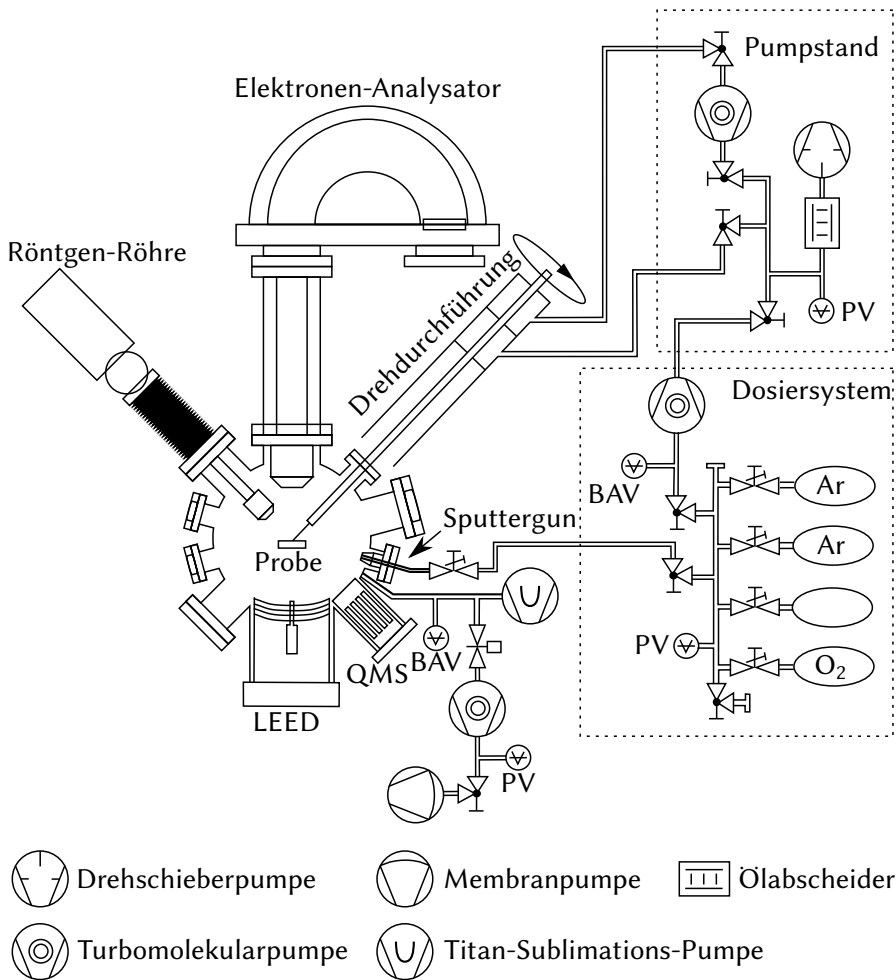


Abbildung 3.2: Schema der ZAPES-II-Kammer [nach 112, Abb. 3.14]. Der hier seitlich eingezeichnete Manipulator mit der Drehdurchführung sitzt von oben auf der Kammer.

3.5.2 Ausstattung

Die ZAPES-II-Kammer besitzt als wichtigstes Analysegerät einen Halbkugelanalysator. Dieser wird sowohl für 2PPE-Experimente als auch für XPS verwendet. Für die Röntgenspektroskopie ist eine Röntgenröhre (Specs XR50) an der Kammer angebracht. Ein LEED-Gerät (Omicron Spectralead) befindet sich ebenfalls an der Kammer.

Analysator

Das wichtigste Instrument der Kammer ist der Halbkugelanalysator (VSW HSA 150), mit dem photoemittierte Elektronen analysiert werden. Er ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Elektronen werden durch ein elektrostatisches Linsensystem an der Eintrittsöffnung der Halbkugel gebündelt. Zwischen beiden Kugelhälften wird ein elektrisches Feld angelegt, sodass nur Elektronen einer bestimmten Energie die Halbkugel auf einer Kreisbahn mit 150 mm Radius passieren. Sie treffen am anderen Ende der Halbkugel auf die Channeltrons. Der Analysator verfügt über 5 Channeltrons, die stets leicht unterschiedliche Energien messen, da sie nebeneinander angebracht sind. Wie weit sie energetisch auseinanderliegen, wird durch die Durchgangsenergie (pass energy) bestimmt.

Bei der Eintrittsblende des Analysators kann zwischen einem 3 mm und einem 6 mm breiten Blendenspalt gewechselt werden. Für XPS wurde der breitere Spalt verwendet, um Elektronen von einem größeren Bereich der Probenoberfläche zu analysieren. Für 2PPE wurde der schmalere Spalt gewählt. Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, werden bei energieabhängigen Messungen die Spektren der einzelnen Channeltrons um ihre Energiedifferenz gegeneinander verschoben und aufaddiert. Bei zeitabhängigen Messungen ist dies nicht möglich, da Channeltrons bei unterschiedlichen Energien messen.

Der Analysator wurde von Berthold [114] charakterisiert. Mit Ultraviolett-Photoemissions-Spektroskopie (UPS) am $3p_{\frac{3}{2}}$ -Niveau von Argon wurde eine Energieauflösung von 10 meV bei 1,5 eV Durchgangsenergie gemessen. In dieser Arbeit wurde überwiegend eine Durchgangsenergie von 4,5 eV verwendet. Dort beträgt die Auflösung noch etwa 24 meV. Die Winkelauflösung beträgt bis zu $\Delta k_{\parallel} = \pm 0,0015 \text{ \AA}^{-1}$.

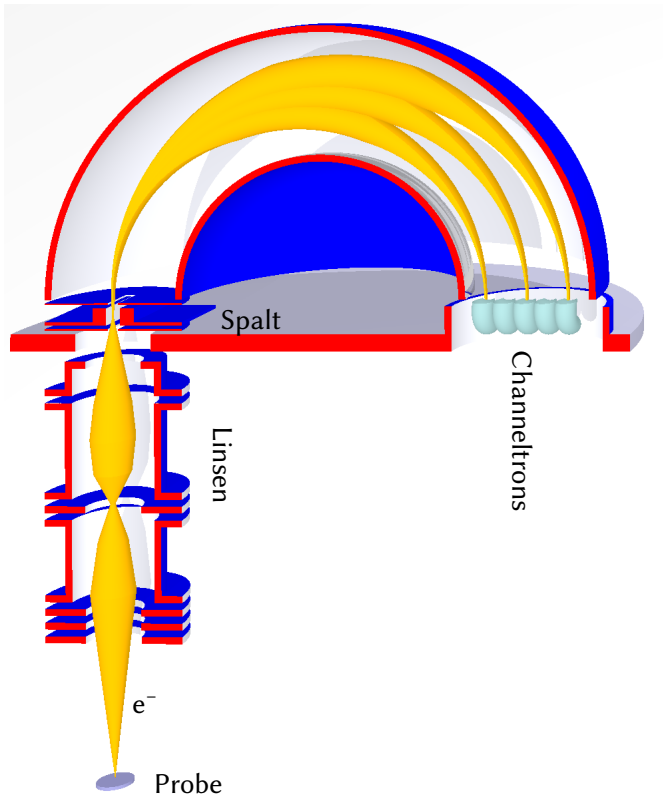


Abbildung 3.3: Schnitt durch den Aufbau des Halbkugelanalyseurs [nach 113]. Von der Probe (unten) photoemittierte Elektronen werden wie dargestellt durch das elektrostatische Linsensystem am Eingangsspalt zur Halbkugel fokussiert und in der Halbkugel nach kinetischen Energien aufgetrennt. Dargestellt sind die Flugbahnen für Elektronen dreier unterschiedlicher Energien. Am Ende der Halbkugel treffen die Elektronen je nach Energie auf eines der fünf Channeltrons.

3.5.3 Dosiersystem

Der Aufbau des Dosiersystems wurde sehr ähnlich dem der SHG-Kammer gewählt. Es besitzt ebenfalls vier Gasvorräte, aus denen über Feindosierventile Gas in das Dosiersystem geleitet werden kann. Über eine Leitung ist die Sputtergun mit dem Dosiersystem verbunden. Gepumpt wird das Dosiersystem durch eine

Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU071YP). Als Vorpumpe diente bei diesen Experimenten die Drehschieberpumpe des Pumpstands.

3.6 Laser-Aufbau

Um Laserpulse für die 2PPE-Experimente zu erzeugen, verfügt das ZAPES-II-Experiment über einen optischen Aufbau, der schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Ausgangspunkt ist ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Festkörperlaser (Coherent VERDI-V10), der einen Titan:Saphir-Oszillator (Spectra Physics Tsunami) pumpt. Die Pumpleistung beträgt 8 W. Der Oszillator erzeugt Pulse mit einer Repetitionsrate von 82 MHz und einer Leistung von 1,2 bis 1,3 W. Die zentrale Wellenlänge der Pulse ist im Bereich von etwa 760 bis 830 nm durchstimmbar. In dieser Arbeit wurden bei allen relevanten Experimenten zentrale Wellenlängen von 795, 800 oder 810 nm verwendet.

Die infraroten Laserpulse werden durch einen Strahlteiler in zwei Strahlengänge aufgeteilt, die im Folgenden als infraroter und ultravioletter Strahlengang bezeichnet werden. Die Pulse des infraroten Strahlengangs werden über eine Verzögerungsstrecke geleitet. Diese besteht aus einem Retroreflektor (Katzenauge), der durch einen Schrittmotor (Aerotech ATS50-50-M-1) auf einem Verschiebetisch entlang der optischen Achse verfahren werden kann. Der Schrittmotor hat eine Schrittweite von 0,1 μm und eine Wiederholgenauigkeit von 0,3 μm . Der Verschiebetisch kann um bis zu 50 mm verfahren werden. Dies entspricht einer Änderung der optischen Weglänge um bis zu 100 mm. Mit dem Schrittmotor werden die Pulse also um $\frac{\Delta t}{\Delta s} = \frac{2}{c} \approx 0,15 \frac{\text{fs}}{\mu\text{m}}$ gegenüber dem anderen Strahlengang verzögert.

Anschließend kann die Polarisation des Lichts durch eine $\lambda/2$ -Platte gedreht werden, bevor es durch einen Prismenkompressor läuft. Die Reflexion an den Prismenoberflächen wirkt als Polarisationsfilter, sodass über die $\lambda/2$ -Platte die Leistung der Pulse reduziert werden kann. Die $\lambda/2$ -Platte wurde nur für Untersuchungen an der argonbedeckten Oberfläche in den Strahlengang eingebaut.

Die Laserpulse im zweiten Strahlengang durchlaufen eine $\lambda/2$ -Platte und werden in einen Tripler (Inrad 5-050 Ultrafast Harmonic Generation System) eingekoppelt. Im Tripler werden die Pulse in einem Lithium-Triborat-Kristall (LBO-Kristall) frequenzverdoppelt. Die entstehenden blauen Laserpulse werden anschließend mit den ursprünglichen infraroten (IR) Pulsen in einem Beta-Bariumborat-Kristall überlagert, um als Summenfrequenz ultraviolette (UV)

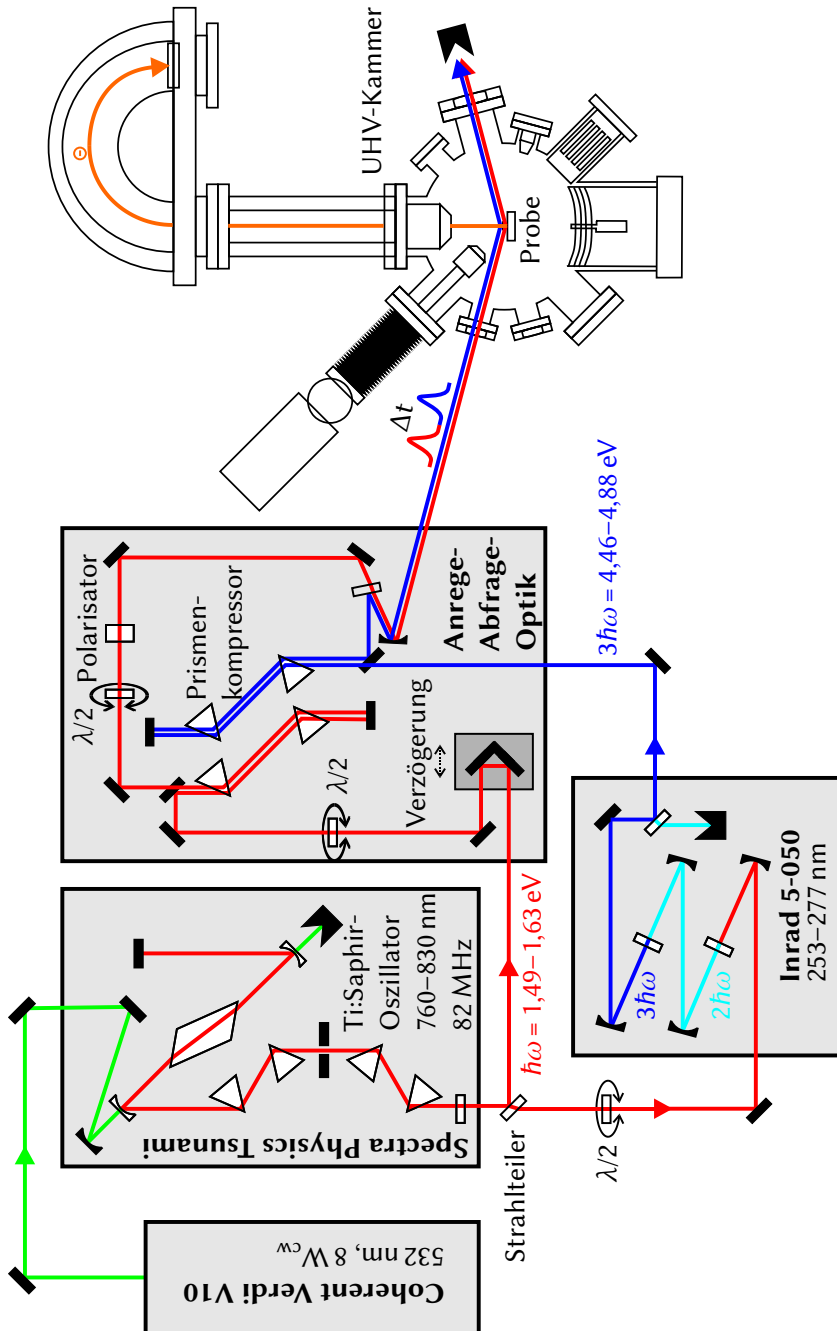


Abbildung 3.4: Schema des Laseraufbaus am ZAPES-II-Experiment [nach 112, Abb. 3.14]

3 Experimenteller Aufbau

Pulse zu erzeugen. Da die Effizienz der nichtlinearen Prozesse zur Frequenzvervielfachung polarisationsabhängig ist, lässt sich die Leistung der UV-Pulse durch die $\lambda/2$ -Platte vor dem Tripler regulieren. Nach dem Tripler durchlaufen die Pulse einen Prismenkompressor. Die maximale Leistung der UV-Laserpulse vor der Kammer beträgt 8 bis 12 mW.

Über Stufen (nicht eingezeichnet) werden die Polarisierungen beider Strahlengänge gedreht, damit das Licht als s-polarisiertes Licht auf die Oberfläche trifft. Ein dichroitischer Spiegel führt beide Strahlengänge zusammen. Sie werden mit einem Fokussierspiegel (Brennweite 500 mm) auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Pulse treffen im Winkel von 75° zum Halbkugelanalysator auf die Probenoberfläche. Wenn die Photoemission in senkrechter Richtung vermessen wird, entspricht dies dem Einfallswinkel zur Probensenkrechten.

Um beide Laserpulse kollinear auszurichten und den zeitlichen Überlapp zu suchen, befindet sich vor dem Kammerfenster ein Klappspiegel im Strahlengang. Ein Fenster simuliert die Dispersion beim Eintritt in die Vakuumkammer. Dahinter kann der Überlapp im Nah- und Fernfeld kontrolliert werden. Zusätzlich kann durch einen BBO-Kristall die Differenzfrequenz von UV- und IR-Puls erzeugt werden. Durch eine weitere $\lambda/2$ -Platte im infraroten Strahlengang kann hierzu die Polarisation des infraroten Lichts um 90° gedreht werden. Da Licht der Differenzfrequenz nur dann entsteht, wenn beide Pulse sowohl räumlich als auch zeitlich überlappen, kann so der zeitliche Überlapp gefunden werden. Dazu wird das blaue Licht der Differenzfrequenz auf einer Fluoreszenzkarte hinter einem Blaufilter beobachtet. Über den Klappspiegel kann das infrarote Licht auch in einen interferometrischen Autokorrelator geleitet werden, um Länge und Form der infraroten Pulse zu bestimmen.

4 Präparation

Sobald Aluminium in Kontakt mit Luft kommt, bildet sich an der Oberfläche eine Oxidschicht. Diese ist etwa 20 bis 30 Å dick [115, 116]. Um diese anfängliche Oxidschicht zu entfernen, wird die Probe mit Argon-Ionen beschossen. Dazu wird Argon durch die Ionenkanone in die Kammer geleitet, bis die Bayard-Alpert-Druckmessröhre einen Druck von etwa $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar anzeigt. Da die Druckmessröhre auf Stickstoff kalibriert ist, entspricht dies etwa einem Druck von $1,6 \cdot 10^{-5}$ mbar Argon. Die Ionenkanone erzeugt bei einem Filamentstrom von etwa 2,7 A einen Emissionsstrom von 30 mA. Dadurch entsteht ein Probenstrom von etwa $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, der 15 Minuten lang gehalten wird. Danach wird das Argon abgepumpt und die Probe für 45 Minuten auf 700 K ausgeheizt, damit sich eine glatte Oberflächenstruktur ergibt. Es zeigte sich, dass höhere Temperaturen die Oberflächenstruktur nicht verbessern. Nach dem Ionenbeschuss fiel der Druck schnell wieder in den Bereich von wenigen 10^{-10} mbar. Die 2PPE-Experimente wurden stets bei Drücken zwischen $1,5 \cdot 10^{-10}$ und $1,3 \cdot 10^{-11}$ mbar durchgeführt. Nach etwa 6 bis 10 Reinigungszyklen ist normalerweise die endgültige Sauberkeit erreicht. Diese Reinigungsprozedur folgt ungefähr der von Jona [117] vorgeschlagenen.

Zyklischer Beschuss mit Argonionen (Sputtern) und Ausheilen der Probe ist die in der Literatur vorherrschende Präparationsmethode für Aluminiumoberflächen [118]. Eine andere Methode verwenden dagegen Bedair u. a. [119] und Michel u. a. [120, 121]. Sie halten die Probe für 78 Stunden auf 873 K ohne Ionenbeschuss. Nach Grepstad u. a. [122] führen allerdings Temperaturen über 823 K auf lange Sicht zu sehr rauen Oberflächen. Dass sich bei letztgenannter Methode bereits nach 8 Stunden ein LEED-Bild zeigt, die endgültige Sauberkeit aber erst nach bis zu 72 weiteren Stunden erreicht wird, macht diese Reinigungsmethode sehr zeitaufwändig [119, 121].

Der Beschuss mit Argon-Ionen kann nach Untersuchungen von Schmid u. a. [123] dazu führen, dass nach dem Ausheilen Argon-Blasen unter der Aluminiumoberfläche verbleiben. Während sich direkt nach dem Ionenbeschuss Argon in der Oberfläche nachweisen lässt, konnte es nach dem Ausheilen nicht mehr

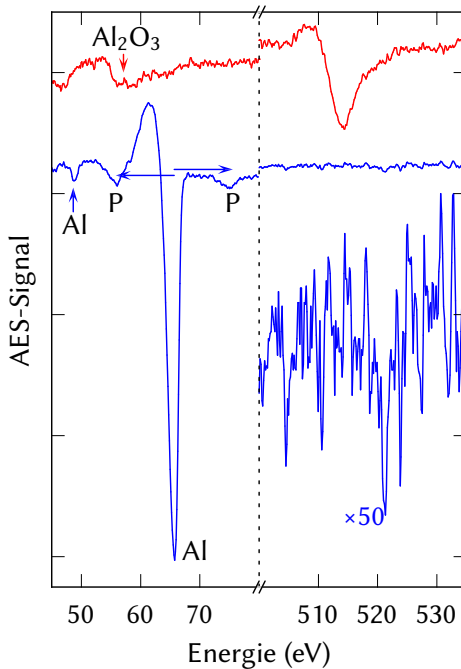


Abbildung 4.1: Differenziertes AES-Signal von Aluminium (links) und Sauerstoff (rechts). Die obere Kurve zeigt eine oxidierte Oberfläche, die untere eine saubere. Das stärkste Signal des reinen Aluminiums stammt aus dem $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ -Prozess. Daneben sind Signale zu sehen, die durch Plasmonanregung und -absorption entstehen (P), sowie der $\text{L}_1\text{L}_{2,3}\text{V}$ -Prozess.

beobachtet werden. Daher wird davon ausgegangen, dass bei der verwendeten Präparationsmethode dieser Effekt weitgehend vermieden werden konnte.

4.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Für die erste Präparation und die Probencharakterisierung wurde die Auger-Elektronen-Spektroskopie verwendet. Abbildung 4.1 zeigt Spektren von der oxidierten und von der sauberen Oberfläche. Im Aluminiumspektrum sind der $\text{L}_1\text{L}_{2,3}\text{V}$ -Auger-Prozess bei 40,7 eV und der dominierende $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ -Auger-Prozess bei 67,5 eV zu sehen. Daneben lassen sich zwei weitere Minima der Plasmonanregung beziehungsweise -absorption zuordnen [124]. Da am dominierenden $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ -Minimum die Valenzelektronen stark beteiligt sind, ist das Aluminiumoxidsignal um 13,5 eV gegenüber dem Signal reinen Aluminiums verschoben. Damit überlagert es sich mit dem um die Plasmonenergie von 15,5 eV verschobenen Signal des reinen Aluminiums. Das Verhältnis von Aluminiumsignal und Aluminiumoxidsignal wird daher nicht besser als etwa 25:1.

Die 2PPE-Messungen wurden nicht an der SHG-Kammer, sondern an der ZAPES-II-Kammer durchgeführt. Dort wurde die Sauberkeit der Probenoberfläche mittels XPS überprüft. Eine quantitative Abschätzung der Sauerstoffbedeckung der Probe erfolgt daher im nächsten Abschnitt aus den XPS-Spektren. Eine Auswertung für AES-Spektren findet sich bei Zimmermann [125].

4.2 Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)

Um die Reinheit der Probe zu überprüfen, werden nach der Präparation der Probe XPS-Spektren aufgenommen. Zur Anregung wird die K_α -Linie von Magnesium verwendet. Diese liegt bei einer Photonenenergie von $\varepsilon_\gamma = 1253,60 \pm 0,02$ eV [126, 127]. Diese Photonen emittieren Elektronen, deren Energie im Halbkugelanalysator vermessen wird. Da Probe und Analysator auf demselben Potential liegen, ist die gemessene kinetische Energie

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_\gamma - \varepsilon_{\text{B}} - \Phi_{\text{Detektor}}. \quad (4.1)$$

Dabei ist ε_{B} die Bindungsenergie der Elektronen bezüglich der Fermi-Energie und Φ_{Detektor} die Austrittsarbeit des Detektors.

4.2.1 Aluminium

Abbildung 4.2 zeigt ein XPS-Spektrum der sauberen Aluminium-Oberfläche. Darin sind zahlreiche Maxima zu erkennen. Bei den beiden größten Maxima handelt es sich um 2s- und 2p-Elektronen des Aluminiums. Die Bindungsenergie des 2s-Niveaus wird im reinen Aluminium in der Übersichtsarbeit von Bearden und Burr [128] mit $\varepsilon_{2s} = 117,7 \pm 0,4$ eV angegeben. Spätere Arbeiten [127, 129–131] stimmen im Rahmen des Fehlers mit diesem Wert überein. Für das 2p-Niveau wird eine Bindungsenergie von $\varepsilon_{2p} = 73,1 \pm 0,5$ eV angegeben. Die Angaben späterer Arbeiten [96, 127, 129–131] liegen auch hier innerhalb des Fehlerintervalls, sind aber auffälligerweise alle niedriger.

Mit Gleichung 4.1 lässt sich aus diesen Angaben und den gemessenen Energien die Austrittsarbeit des Detektors bestimmen. Die 2s-Linie wurde bei $\varepsilon_{\text{kin},2s} = 1130,68 \pm 0,2$ eV gemessen, die 2p-Linie bei $\varepsilon_{\text{kin},2s} = 1175,77 \pm 0,2$ eV. Damit ergibt sich für die Austrittsarbeit $\Phi_{\text{Detektor},2s} = 4,7 \pm 0,6$ eV und $\Phi_{\text{Detektor},2s} = 5,2 \pm 0,5$ eV. Mit den Werten von Ley u. a. [127] ($\varepsilon_{2s} = 117,99 \pm 0,06$ eV, $\varepsilon_{2p} = 72,84 \pm 0,06$ eV) ergeben sich in sehr guter Übereinstimmung $\Phi_{\text{Detektor},2s} = 4,93 \pm 0,2$ eV und

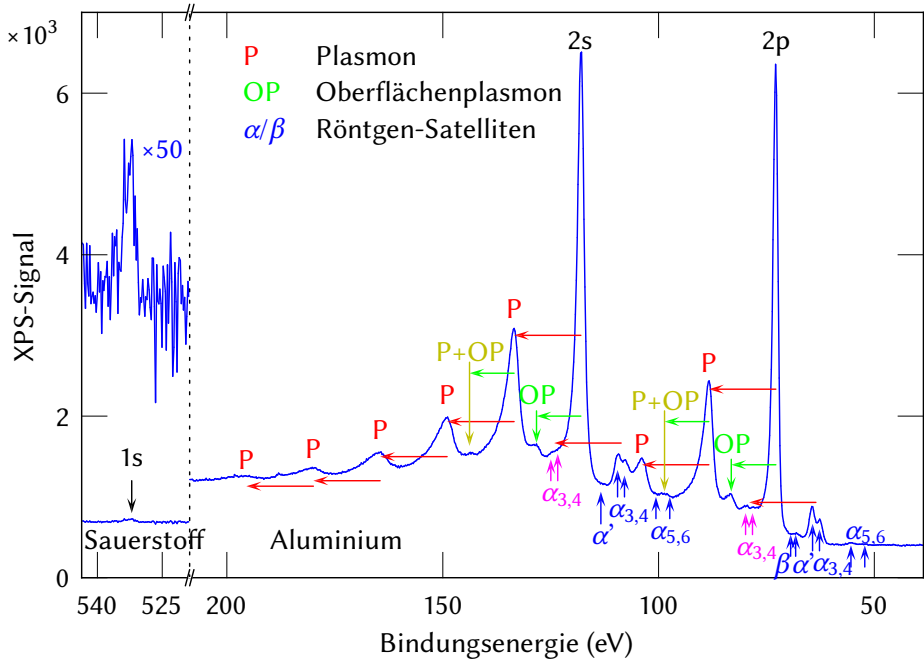


Abbildung 4.2: XPS-Spektrum von Aluminium. Die Energien sind auf Bindungsenergien zurückgerechnet. Die Elektronen aus den 2s- und 2p-Niveaus verlieren teilweise Energie durch Plasmonanregung. Diese Linien erscheinen bei größeren Bindungsenergien (weiter links). Emissionen durch Satellitenlinien der Röntgenröhre erscheinen bei kleineren Bindungsenergien.

$\Phi_{\text{Detektor},2p} = 4,99 \pm 0,2 \text{ eV}$. Daher wurde $\Phi_{\text{Detektor}} = 4,96 \text{ eV}$ gewählt, um die Energien in den abgebildeten Spektren auf die Bindungsenergien zurückzurechnen und sie so unabhängig von der anregenden Photonenenergie und der Detektoraustrittsarbeit darzustellen.

Plasmonen

Die auffälligste zusätzliche Struktur im Spektrum in Abbildung 4.2 ist eine Serie von Maxima, die bei Bindungsenergien oberhalb der 2s-Linie erscheint. Dabei handelt es sich um Elektronen, die vor der Emission noch Plasmonen im Aluminium anregen. Aus dem Abstand der Maxima lässt sich die Plasmonenergie

bestimmen.

Im Spektrum sind Elektronen zu sehen, die bis zu fünf Volumenplasmonen angeregt haben. Für ein homogenes freies Elektronengas ergibt sich für die Plasmonenergie [z.B. 132]

$$\varepsilon_P = \hbar e \sqrt{\frac{n}{\varepsilon_0 m_e}}. \quad (4.2)$$

Die Elektronendichte n ergibt sich aus der Gitterkonstanten von Aluminium von $a = 4,04144(3) \text{ \AA}$ [133] bei drei Valenzelektronen pro Atom und 4 Atomen pro Einheitszelle im fcc-Gitter. Für die Plasmonenergie folgt also

$$n = \frac{3 \cdot 4}{a} \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_P \approx 15,83 \text{ eV}. \quad (4.4)$$

Der gemessene Wert beträgt $\varepsilon_P = 15,5 \pm 0,3 \text{ eV}$ und weicht erwartungsgemäß nur wenig von dem Wert für das freie Elektronengas ab. Er stimmt gut mit den Ergebnissen vieler Arbeiten überein [129, 134–137], liegt aber über dem Wert anderer [32, 138, 139]. Bei XPS werden generell Plasmonen aller Streurichtungen beobachtet. Das führt dazu, dass die im XPS ermittelte Plasmonenergie durch die Dispersion eher zu groß ist [135].

Des Weiteren sind kleine Maxima im Spektrum zu sehen, die dadurch entstehen, dass Oberflächenplasmonen angeregt werden. Die Energie eines Oberflächenplasmons ist bei einem freien Elektronengas mit scharfer Grenzfläche

$$\varepsilon_{OP} = \frac{\varepsilon_P}{\sqrt{2}} \approx 11,20 \text{ eV}. \quad (4.5)$$

Die gemessene Oberflächenplasmonenergie von $10,3 \pm 0,5 \text{ eV}$ stimmt gut mit den bekannten Werten [32, 129, 134–140] überein. Dass das Oberflächenplasmon in den XPS-Spektren auftaucht, ist ein Zeichen für saubere Oberflächenbereiche, denn auf einer oxidbedeckten Oberfläche ist kein Oberflächenplasmon mehr zu beobachten [129, 141].

Röntgen-Satelliten

Sowohl das 2s- als auch das 2p-Maximum wird begleitet von kleinen Maxima bei geringeren Bindungsenergien. Diese entstehen durch schwächere Röntgenstrahlung höherer Photonenenergie, die durch die Röntgenröhre erzeugt wird. Die Hauptlinie der Röntgenstrahlung besteht aus den K_{α_1} - und K_{α_2} -Linien von

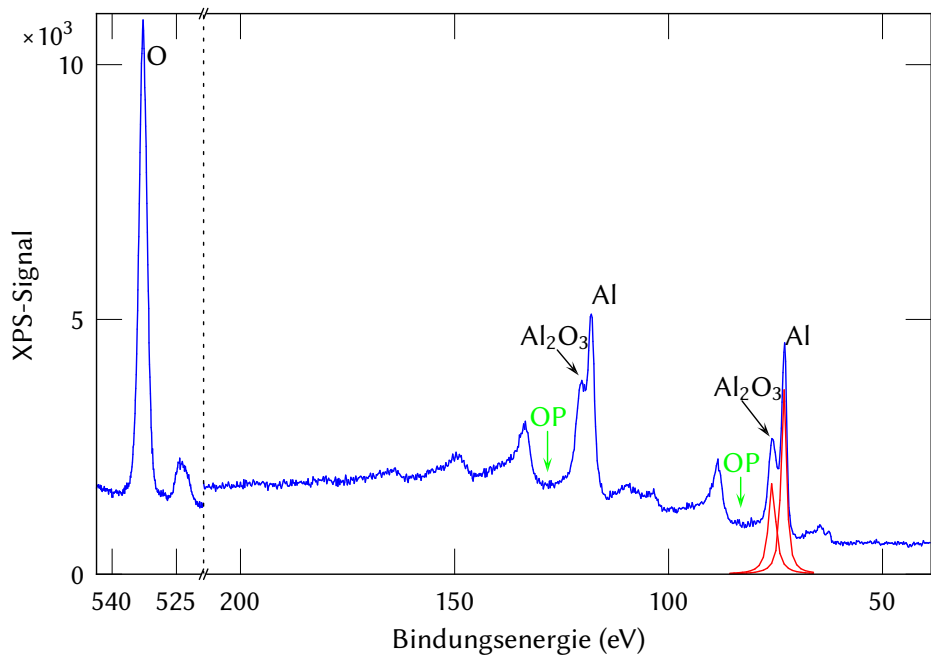


Abbildung 4.3: XPS der Aluminiumoberfläche mit Oxidschicht nach fünf Reinigungszyklen. Es sind noch starke Verunreinigungen erkennbar. Oberflächenplasmonen (OP) sind nicht zu sehen.

Magnesium. Diese entsprechen den Übergängen $2^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 1^2S_{\frac{1}{2}}$ beziehungsweise $2^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 1^2S_{\frac{1}{2}}$. Nächststärkste Linien sind die $K\alpha_3$ - und $K\alpha_4$ -Linien mit einer 8,5 beziehungsweise 10,1 eV höheren Photonenenergie [142]. Diese Linien entstehen auf dem gleichen Weg wie $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$, wenn dem Atom weitere Elektronen fehlen [143]. Es folgen die Linien $K\alpha'$, $K\alpha_5$, $K\beta$ und $K\alpha_6$.

4.2.2 Sauerstoff

Abbildung 4.3 zeigt das XPS-Spektrum einer stark verschmutzten Oberfläche. Deutlich zu erkennen ist jeweils ein Maximum, das gegenüber den 2s- und 2p-Linien des reinen Aluminiums leicht verschoben ist. Dieses stammt von Aluminiumatomen, die Bindungen eingegangen sind. Den größten Anteil daran hat in diesem Fall Aluminiumoxid (Al_2O_3). Diese Verschiebung ist besonders

deutlich, da die 2s- und 2p-Elektronen als Valenzelektronen des Aluminiums direkt an der Bindung beteiligt sind.

In das Spektrum eingezeichnet ist eine Zerlegung der 2p-Doppelspitze. Aus dem Verhältnis der Fläche unter den beiden Kurven ergibt sich, dass etwa die Hälfte der zum Signal beitragenden Atome als elementares Aluminium vorliegen. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt bei dieser Energie etwa 23,7 Å [144], was etwa 11,7 Atomlagen entspricht. Das heißt, dass die Oberfläche von etwa 5 bis 6 Monolagen Aluminiumoxid bedeckt ist. Entsprechend sind die in Abbildung 4.2 noch deutlich zu sehenden Oberflächenplasmonanregungen in Abbildung 4.3 nicht mehr zu sehen.

Im linken Teil des Spektrums ist die 1s-Linie des Sauerstoffs zu sehen. Die Bindungsenergie des 1s-Zustands beträgt $532,0 \pm 0,4$ eV. Das Maximum der 1s-Linie des Sauerstoffs ist deutlich größer als die dem Aluminium zugeordneten Maxima auf der sauberen Oberfläche (Abbildung 4.2). Dies liegt daran, dass der Wirkungsquerschnitt für die Sauerstoff-Linie deutlich größer ist als für die Aluminium-Linien. Unter den hier gegebenen Bedingungen kann Sauerstoff daher etwa 5,7 mal besser detektiert werden als Aluminium und 3,1 mal besser als Kohlenstoff. Daher ist die 1s-Linie des Sauerstoffs der beste Indikator für die Sauberkeit der Oberfläche. Die Fläche unter der Sauerstoffspitze ist etwa 250 mal größer als die in Abbildung 4.2. Dies bedeutet, dass die Oberfläche dort noch mit etwa 2% einer Monolage Sauerstoff bedeckt ist.

Eine andere Möglichkeit der Bedeckungsbestimmung ist durch den Vergleich zwischen den Flächen unter der Aluminium-2p-Spitze und der Sauerstoff-1s-Spitze. Berücksichtigt man dabei die mittlere freie Weglänge und die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte, erhält man für Abbildung 4.3 eine Bedeckung von 4,5 Monolagen Sauerstoff und für Abbildung 4.2 ebenfalls etwa 2% einer Monolage. Der Sauerstoff in der Probe, der mit bis zu 10 ppm die mit Abstand größte Verunreinigung darstellt, trägt lediglich etwa 0,01% zum Signal bei und kann daher vernachlässigt werden. Auf Aluminiumoberflächen bildet Sauerstoff Inseln [145], sodass bei geringer Bedeckung große Bereiche der Oberfläche sauerstofffrei sind.

4.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Um die Struktur der Oberfläche zu prüfen, wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendet. Die anfängliche Oxidschicht ist amorph

4 Präparation

und zeigt daher kein LEED-Bild. Wenn die Probe präpariert ist, zeigt sich ein klares Quadratmuster (Abbildung 4.4). Die Schärfe der Punkte und die niedrige Intensität des Hintergrunds belegen eine wohlgeordnete Oberfläche. Das Quadratgitter zeigt, dass die Oberfläche erwartungsgemäß keine Rekonstruktion aufweist.

Aus dem Abstand der Punkte im Beugungsbild lässt sich die Gitterkonstante berechnen. Abbildung 4.5 zeigt ein Schema der Beugung von Elektronen am Aluminiumkristall. Der Abstand der Punkte im Beugungsbild wird durch die Atomabstände innerhalb einer Atomlage bestimmt. Die Elektronen werden am Atomgitter der Oberfläche gebeugt. In Richtungen nicht senkrecht zur Oberfläche entsteht eine Phasendifferenz durch die unterschiedlichen Weglängen von den einzelnen Streuzentren zum Schirm. Die Weglängendifferenz beträgt

$$\delta_{\parallel} = d_{\parallel} \sin \theta. \quad (4.6)$$

Für eine konstruktive Interferenz muss die Differenz ein Vielfaches der Wellenlänge λ betragen

$$\delta_{\parallel} = n_{\parallel} \lambda \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}. \quad (4.7)$$

Auf dem Schirm erscheinen die Punkte dann im Abstand

$$x = R \cos \theta. \quad (4.8)$$

Damit lässt sich der Abstand der Streuzentren auf der Oberfläche berechnen

$$d_{\parallel} = \frac{n_{\parallel} \lambda}{\sin \theta} = \frac{n_{\parallel} \lambda}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{R^2}}}. \quad (4.9)$$

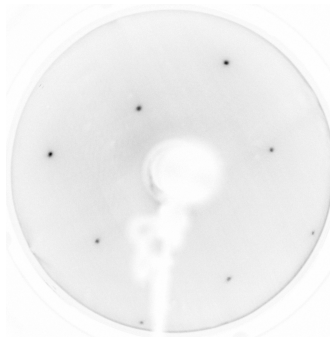
Das Quadratgitter der Oberfläche besitzt eine Einheitszelle der Größe $d_{\parallel} = \frac{a}{\sqrt{2}}$. Eine Vermessung der Bilder ergab eine Volumengitterkonstante von $a = (4,40 \pm 0,34) \text{ \AA}$. Der große Fehler rührt daher, dass der Abstand R zwischen Probe und Schirm nur auf 5 mm genau angenommen werden kann. Im Rahmen des Fehlers stimmt die Gitterkonstante daher gerade nicht mehr mit dem Literaturwert von $a = 4,04144(3) \text{ \AA}$ [133] überein.

Eine Möglichkeit, die Gitterkonstante unabhängig von R zu bestimmen, bieten die Oszillationen in der Intensität der Bildpunkte. Diese entstehen dadurch, dass Elektronen aus unterschiedlichen Gitterebenen interferieren. Diese Oszillationen

4.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)



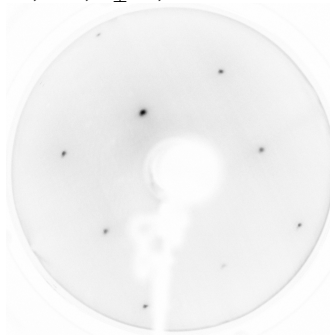
63,9 eV, $n_{\perp}=3$



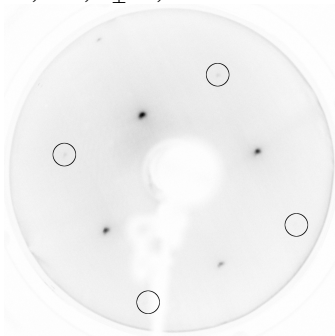
78,0 eV, $n_{\perp}=3,25$



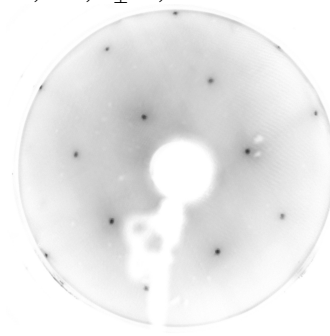
92,2 eV, $n_{\perp}=3,5$



97,7 eV, $n_{\perp}=3,75$



103,6 eV, $n_{\perp}=3,75$



119,1 eV, $n_{\perp}=4$

Abbildung 4.4: LEED-Bilder der Aluminiumoberfläche. Die Bilder sind invertiert. In der Mitte ist der Schatten der Elektronenkanone zu erkennen. Kreise markieren die Punkte, die aufgrund der Beugung an mehreren Gitterebenen nicht sichtbar sind.

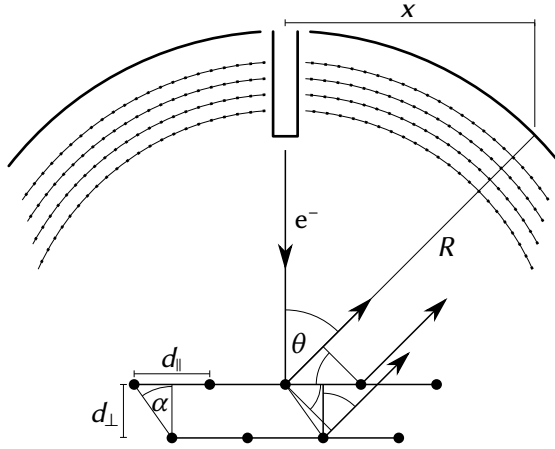


Abbildung 4.5: Schema zur Entstehung des Beugungsbilds auf dem LEED-Schirm (oben). Die Elektronen aus der Elektronenkanone treffen senkrecht auf die Oberfläche des Kristalls und werden dort gebeugt. Die Gitter beschleunigen sie auf den Leuchtschirm.

sind in Abbildung 4.4 deutlich zu sehen. Der zusätzliche Weg δ_{\perp} , den Elektronen zurücklegen, die an tieferen Schichten reflektiert werden, ergibt sich nach Abbildung 4.5 zu

$$\delta_{\perp} = d_{\perp} + d' \cos(\alpha + \theta) \quad \text{mit } d' = \sqrt{\frac{d_{\parallel}^2}{2} + d_{\perp}^2} \quad (4.10)$$

$$= d_{\perp} + d'(\sin \alpha \cos \theta + \cos \alpha \sin \theta) \quad (4.11)$$

$$= d_{\perp} + \frac{d_{\parallel}}{2} \cos \theta + \frac{d_{\perp}}{d_{\parallel}} n_{\parallel} \lambda \quad (4.12)$$

$$= d_{\perp} + \frac{1}{2} \sqrt{d_{\parallel}^2 + n_{\parallel}^2 \lambda^2} + \frac{d_{\perp}}{d_{\parallel}} n_{\parallel} \lambda. \quad (4.13)$$

Da die Gitterabstände beim fcc-Gitter $d_{\perp} = \frac{a}{2}$ und $d_{\parallel} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ sind, gilt für die erste Beugungsordnung ($n_{\parallel} = 1$) in Richtung der Einheitsvektoren des Oberflächengitters

$$\delta_{\perp} = n_{\perp} \lambda = \frac{a}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{2} + \lambda^2} + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \quad (4.14)$$

$$\Rightarrow a = \left(4 \left(n_{\perp} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) - \sqrt{8 \left(n_{\perp} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + 2} \right) \lambda. \quad (4.15)$$

Dabei ist n_{\perp} für konstruktive Interferenz ganzzahlig, für destruktive Interferenz halbzahlig. Aus den Aufnahmen ergibt sich damit eine Gitterkonstante von

4.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

$a = (4,14 \pm 0,05) \text{ \AA}$. Die so bestimmte Gitterkonstante liegt deutlich über dem Literaturwert, ist mit diesem aber noch vereinbar. Da die (100)-Oberfläche des Aluminiums nicht relaxiert [146], sollte der beobachtete Gitterabstand gleich dem Abstand im Volumengitter sein. Dass beide bestimmten Gitterkonstanten über dem Literaturwert liegen, deutet also auf einen systematischen Fehler hin. Da die LEED-Aufnahmen nicht mit dem Ziel angefertigt wurde, die Gitterkonstante zu berechnen, wird hier auf eine genauere Analyse verzichtet.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Die (100)-Oberfläche von Aluminium unterscheidet sich in einigen experimentell relevanten Eigenschaften von den meisten bisher mit 2PPE untersuchten Metalloberflächen.

Auf vielen Edelmetalloberflächen gibt es einen besetzten Shockley-Oberflächenzustand, der als Grundzustand für 2PPE-Experimente genutzt werden kann [37]. Dies hat den Vorteil, dass die Zustandsdichte an der Oberfläche dort deutlich höher ist als ohne Oberflächenzustand, und die Bildpotentialzustände somit leichter besetzt werden können. Nachteilig dagegen ist, dass Energien und Dynamik der unbesetzten Zustände im 2PPE-Spektrum durch den besetzten Ausgangszustand beeinflusst werden.

Auf den (100)-Oberflächen von Kupfer und Silber, die ausgiebig mit 2PPE untersucht wurden, ist der Shockley-Zustand nicht besetzt. Dort dient das Kontinuum von besetzten Volumenzuständen unterhalb der Bandlücke als Grundzustand. Auf den Aluminiumoberflächen ist zwar ein besetzter Shockley-Zustand vorhanden, er liegt aber zu weit unter der Fermi-Energie, um sinnvoll als Grundzustand genutzt werden zu können. Daher dient auch beim Aluminium das Kontinuum von besetzten Volumenzuständen als Grundzustand. Im Gegensatz zu Cu(100) und Ag(100) liegen diese Grundzustände oberhalb der Bandlücke.

Aluminium besitzt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine Bandlücke zwischen Fermi- und Vakuumenergie. Bei der hier verwendeten 2PPE mit einem ultravioletten Anregepuls und einem infraroten Abfragepuls kann daher auch der infrarote Puls Elektronen in unbesetzte Zustände anregen. Der UV-Puls dient dann als Abfragepuls, der die Elektronen emittiert. Dieser zweite Emissionsweg überlagert das Signal von den Bildpotentialresonanzen, sorgt also für einen zusätzlichen Untergrund.

5.1 Austrittsarbeit

In Abbildung 5.1 ist ein 2PPE-Übersichtsspektrum von Al(100) gezeigt. Die dort angegebenen kinetischen Energien beziehen sich auf den Energienullpunkt

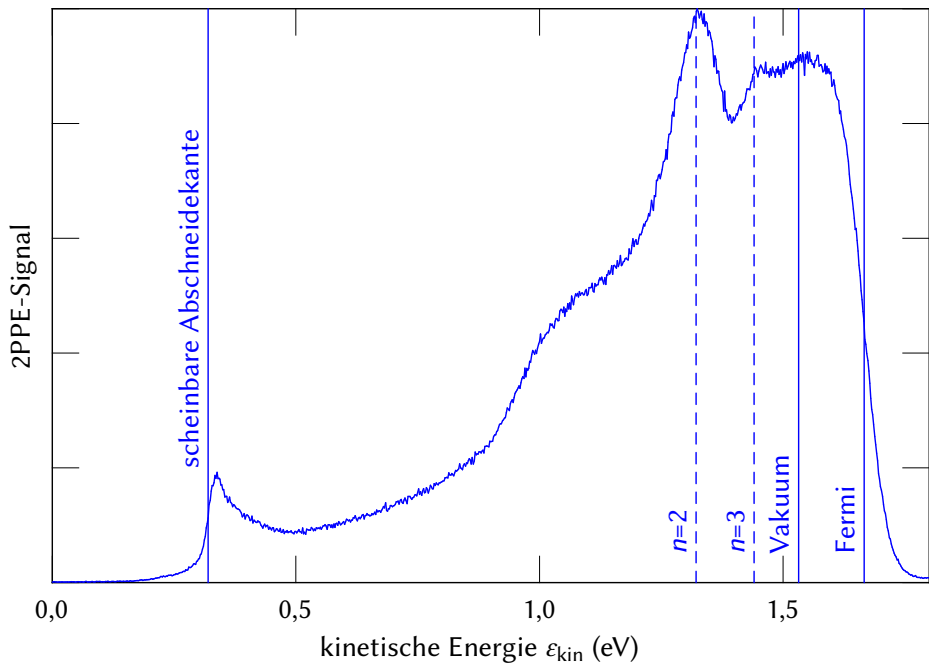


Abbildung 5.1: 2PPE-Spektrum der (100)-Oberfläche von Aluminium. In dem Spektrum sind die Stellen gekennzeichnet, aus denen die Austrittsarbeit bestimmt werden kann. Die Maxima der Bildpotentialresonanzen ($n=2$, $n=3$) konvergieren gegen die Vakuumenergie. Die Fermi-Energie kann aus der Kante rechts ermittelt werden. Die senkrechten Linien markieren jeweils Energien, die aus dem Mittelwert aller Spektren ermittelt wurden, außer bei der scheinbaren Abschneidekante.

des Analysators. Sie hängen damit nicht nur von der Kalibration ab, sondern auch von der Differenz der Austrittsarbeit zwischen Probe und Detektor. Da die Bildpotentialresonanzen an die Vakuumenergie gebunden sind, ist es wichtig die Austrittsarbeit der Probe zu kennen.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Austrittsarbeit Φ der Probe zu bestimmen. Am genauesten ist dies grundsätzlich aus den 2PPE-Spektren möglich, da diese die beste Energieauflösung bieten. Der Energienullpunkt des Detektors kann über die Fermi-Energie ϵ_F der Probe festgelegt werden. In die Vermessung

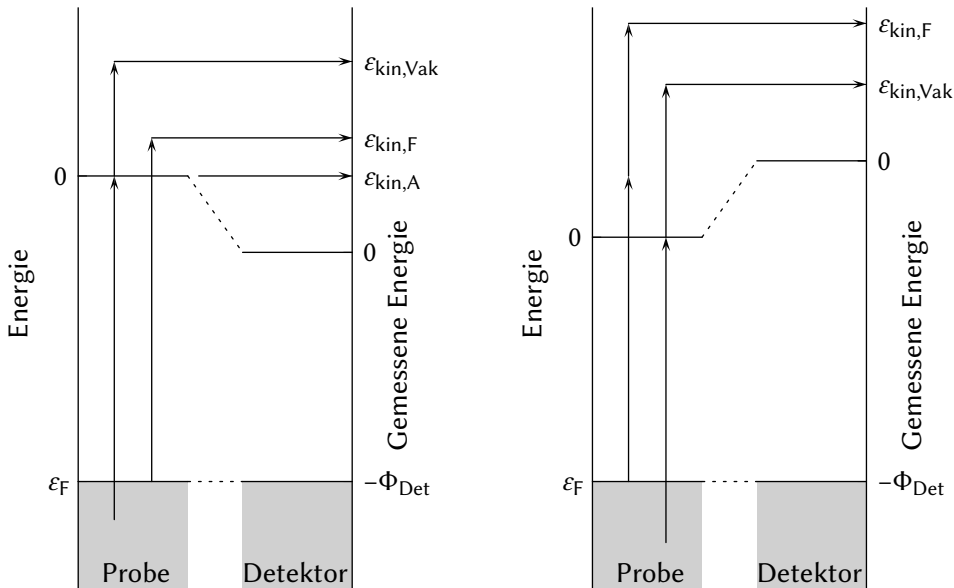


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung, die verdeutlicht, wie die gemessenen Energien mit den Austrittsarbeiten zusammenhängen. Gezeigt ist jeweils die Situation ohne Abzugsspannung. Im linken Schema ist die Austrittsarbeit der Probe größer als die des Detektors, im rechten ist sie kleiner.

der Bildpotentialresonanzen geht er nicht ein, da sie an die Vakuumenergie gebunden sind. Probe und Detektor liegen ohne Abzugsspannung auf demselben Potential. Ihre Fermi-niveaus sind daher angeglichen (Abbildung 5.2). Dadurch unterscheiden sich die Vakuumenergien und es entsteht eine Spannung zwischen Detektor und Probenoberfläche. Diese verändert die kinetische Energie ϵ_{kin} der Elektronen. Die Energie der Elektronen im Detektor ist

$$\epsilon_{\text{kin}} = \epsilon_e + \hbar\omega_L + (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}}), \quad (5.1)$$

wobei ϵ_e die Ausgangsenergie der Elektronen und $\hbar\omega_L$ die Energie bezeichnet, die ein Elektron durch Photonen erhält.

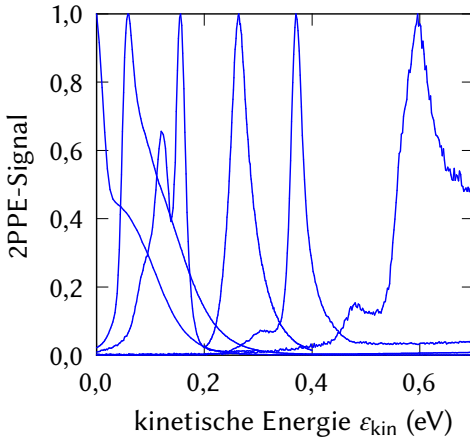


Abbildung 5.3: Energieaufgelöste 2PPE-Spektren mit scheinbaren Abschnidekanten verschiedener Energien und Formen. Die Spektren sind auf das jeweilige Maximum normiert. Trotz unterschiedlicher Energien der scheinbaren Abschnidekanten, verändern sich weder die Energien der Bildpotentialresonanzen noch die Energie der Fermi-Kante in den Spektren.

5.1.1 Abschnidekante

Wenn die Austrittsarbeit der Probe über der des Detektors liegt (Abbildung 5.2 links), zeigen die Spektren eine Abschnidekante bei niedrigen Energien. Elektronen, die gerade die Austrittsarbeit der Probe überwinden können ($\varepsilon_e = -\hbar\omega_L$), werden nach Gleichung 5.1 im Detektor mit der Energie

$$\varepsilon_{\text{kin,A}} = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}} \quad (5.2)$$

detektiert. Damit kann aus der niederenergetischen Abschnidekante im Spektrum die Austrittsarbeit der Probe ermittelt werden.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Schärfe der Abschnidekante nicht von der spektralen Breite der Pulse abhängt, sondern nur von der Auflösung des Detektors. Nachteilig ist, dass sich eventuelle Störungen durch elektrische oder magnetische Felder auf die langsamsten Elektronen am stärksten auswirken. Zusätzlich können im Detektor erzeugte Sekundärelektronen niedriger Energie die Messung beeinträchtigen.

Experimentell erwies sich die Position der Abschnidekante als nicht zuverlässig reproduzierbar (Abbildung 5.3). Teilweise verschob sie sich in direkt aufeinander folgenden Messungen um bis zu 100 meV, ohne dass sich die Energie der Bildpotentialzustände oder der Fermi-Kante änderte. Die Abschnidekante befand sich bei gut sichtbaren Bildpotentialresonanzen bei Energien von weniger als 0 bis über 400 meV. Aus diesen Gründen wurde die Abschnidekante nicht verwendet, um die Austrittsarbeitsdifferenz zu bestimmen.

5.1.2 Bildpotentialresonanzen

Als zweite Möglichkeit kann die Austrittsarbeit aus der Rydberg-Serie der Bildpotentialresonanzen ermittelt werden. Diese konvergiert gegen die Vakuumenergie. Sind die Energien von ausreichend vielen Resonanzen bekannt, kann dieser Grenzwert bestimmt werden. Er liegt im Detektor bei

$$\epsilon_{\text{kin,Vak}} = \hbar\omega_{\text{IR}} + (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}}). \quad (5.3)$$

Zusammen mit der Photonenenergie $\hbar\omega_{\text{IR}}$ und der Austrittsarbeit Φ_{Detektor} ergibt sich dann die Austrittsarbeit der Probe. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass es direkt von den Bildpotentialresonanzen ausgeht. In das Ergebnis fließen daher auch nur die Bereiche der Probenoberfläche ein, auf denen die Bildpotentialresonanzen beobachtet werden können. Bereiche, auf denen sich beispielsweise Sauerstoff befindet, sollten zwar das Signal-zu-Rausch-Verhältnis beeinträchtigen, nicht aber das Resultat dieser Berechnung. Außerdem besitzen die aus Bildpotentialresonanzen emittierten Elektronen höhere kinetische Energien als die an der niederenergetischen Abschneidekante, wodurch die Störungen geringer sind.

Nachteilig ist, dass es sich um breite Resonanzen handelt. Die Energien ihrer Maxima können durch den Einfluss anderer unbesetzter Zustände, des Fano-Effekts oder anderer Matrixelement-Effekte verschoben werden (Kapitel 6). Des Weiteren geht die Wellenlänge des Laserpulses in die Bestimmung der Austrittsarbeitendifferenz ein. Da die infraroten Pulse typischerweise eine spektrale Breite von 24,6 nm besitzen, führt dies zu einer zusätzlichen Ungenauigkeit. Die Wellenlängen der Pulse können vor der Kammer unabhängig gemessen werden.

Die Auswertung der Spektren (Abschnitt 5.3.2) ergibt eine Austrittsarbeitendifferenz von

$$\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}} = \epsilon_{\text{kin,Vak}} - \hbar\omega_{\text{IR}} = (-27,7 \pm 5,7) \text{ meV}. \quad (5.4)$$

Der Fehler wird durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Laserwellenlänge dominiert. Die Austrittsarbeit des Detektors liegt über der der Probe. Die scheinbaren Abschneidekanten in einigen Spektren werden also vermutlich durch Sekundärelektronen erzeugt.

5.1.3 Vakuumenergie

Eine weitere Möglichkeit, die Differenz zwischen den Austrittsarbeiten von Probe und Detektor zu bestimmen, bietet die Vakuumenergie. Elektronen, die

in direkter Einphotonen-Photoemission emittiert werden, haben eine geringe Wahrscheinlichkeit, noch von einem zweiten Photon Energie zu erhalten, da sie sich schnell zu weit von der Metalloberfläche entfernt befinden. Dadurch wird die Vakuumenergie in den Spektren als Kante sichtbar. Diese Kante befindet sich bei der Energie

$$\epsilon_{\text{kin,Vak,UV}} = \hbar\omega_{\text{UV}} + (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}}). \quad (5.5)$$

Diese Methode ist deutlich ungenauer als die Bestimmung über die Bildpotentialresonanzen. Zum einen ist die Positionsbestimmung aus dem Spektrum nicht sehr genau, zum anderen ist das Signal für die Zweiphotonen-Photoemission mit zwei UV-Photonen deutlich kleiner als das Signal bei der Emission über UV und IR. Es ergibt sich ein Wert von

$$\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}} = \epsilon_{\text{kin,Vak,UV}} - \hbar\omega_{\text{UV}} = (-11 \pm 41) \text{ meV}. \quad (5.6)$$

5.1.4 Austrittsarbeit des Detektors

Um die Austrittsarbeit der Probe zu berechnen, muss die Austrittsarbeit des Detektors bestimmt werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Fermi-Energie $\epsilon_{\text{F}} = -\Phi_{\text{Probe}}$. Da die Elektronen Energien bis zur Fermi-Energie besitzen, wird diese im Spektrum als Kante sichtbar, an der das Signal abfällt. Diese Kante kann in der Emission über zwei ultraviolette Photonen (UV+UV), über ein ultraviolettes und ein infrarotes Photon (UV+IR) oder, bei großen Photonenenergien, auch als direkte Photoemission beobachtet werden. Für die Fermi-Kante gilt

$$\epsilon_{\text{kin,F}} = -\Phi_{\text{Probe}} + \hbar\omega_{\text{L}} + (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Detektor}}) = \hbar\omega_{\text{L}} - \Phi_{\text{Detektor}}. \quad (5.7)$$

Die Energie der Fermi-Kante hängt damit nicht von der Austrittsarbeit der Probe ab, aber von der Energie der beteiligten Photonen. Daher verbreitert die spektrale Ausdehnung der Pulse die Kante. Weitere Effekte, die im Kapitel 6 näher betrachtet werden, können auch hier zu einer zusätzlichen Verschiebung der Energie führen. Sollten solche Effekte auftreten, kann glücklicherweise in den meisten Fällen erwartet werden, dass sie sich auf die Energien der Elektronen aus den Bildpotentialresonanzen und der Fermi-Kante ähnlich auswirken. Dadurch reduzieren sich diese systematischen Fehler gegenseitig, wenn die Austrittsarbeit der Probe bestimmt wird. Die Austrittsarbeit des Detektors beträgt

$$\Phi_{\text{Detektor}} = \hbar\omega_{\text{L}} - \epsilon_{\text{kin,F}} = (4,571 \pm 0,050) \text{ eV}. \quad (5.8)$$

5.1.5 Austrittsarbeit der Probe

Aus der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probe und Detektor (Gleichungen 5.4 und 5.6) und der Detektoraustrittsarbeit (Gleichung 5.8) kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Fasst man Gleichungen 5.3 und 5.7 zusammen, erhält man

$$\Phi_{\text{Probe}} = (\epsilon_{\text{kin,Vak}} - \hbar\omega_{\text{IR}}) + (\hbar\omega_{\text{L}} - \epsilon_{\text{kin,F}}). \quad (5.9)$$

Dabei ist ω_{L} je nach Spektrum $\omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{IR}}$, $2\omega_{\text{UV}}$ oder, bei direkter Photoemission, ω_{UV} . Der Wert des ersten Klammerterms kann aus der Konvergenz der Bildpotentialresonanzen (Gleichung 5.4) oder aus der Vakuumkante (Gleichung 5.6) bestimmt werden. Da der aus den Bildpotentialresonanzen ermittelte Wert deutlich genauer ist, wird dieser gewählt. Der Wert des zweiten Klammerterms ist in Gleichung 5.8 angegeben. Sein Fehler dominiert den Fehler der Austrittsarbeit der Probe. Deren Wert ergibt sich zu

$$\Phi_{\text{Probe}} = (4,544 \pm 0,050) \text{ eV}. \quad (5.10)$$

Dieser Wert ist unabhängig vom kalibrierten Energienullpunkt des Analysators.

Die ermittelte Austrittsarbeit liegt signifikant über dem Literaturwert von $(4,36 \pm 0,10) \text{ eV}$ [147], aber noch innerhalb des doppelten Fehlerintervalls. Die hohe Austrittsarbeit kann als Hinweis auf eine gut präparierte Oberfläche gesehen werden. Stufen und Defekte senken die Austrittsarbeit der Oberfläche um bis zu $0,2 \text{ eV}$ [122, 149]. Gleiches gilt für Sauerstoff oder Wasser auf der Oberfläche. Hier beträgt die Änderung bis zu 1 eV [145, 150].

5.2 Pulslängen

Für zeitabhängige Messungen ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Pulse kurz sind. Je kürzer die Pulse sind, desto kürzer sind auch die kürzesten auflösbaren Lebensdauern.

Um die Dauer der infraroten Pulse zu bestimmen, wurden sie vor dem Kammerfenster durch einen Klappspiegel in einen interferometrischen Autokorrelator geleitet. Der Autokorrelator besteht im Wesentlichen aus einem Michelson-Interferometer, dessen eine Armlänge periodisch mit 10 Hz variiert wird (Abbildung 5.4). Das Interferenzsignal wird durch Spiegel in einem nichtlinearen optischen Kristall fokussiert und frequenzverdoppelt. Die Intensität des entstehenden blauen Lichts wird in Abhängigkeit vom periodischen Zeitversatz gemessen.

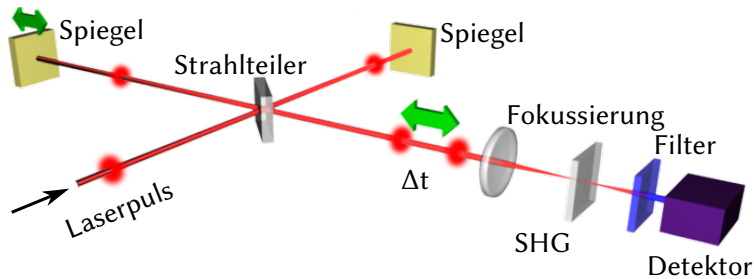


Abbildung 5.4: Aufbau eines interferometrischen Autokorrektors [nach 151]. Der Laserpuls durchläuft ein Michelson-Interferometer, dessen eine Armlänge periodisch mit 10 Hz variiert wird. Dadurch entsteht periodisch ein Zeitversatz Δt zwischen den im Interferometer aufgetrennten Pulsen. Das Signal wird in einem nichtlinearen optischen Kristall frequenzverdoppelt (SHG). Hinter einem Filter wird die Intensität des frequenzverdoppelten Signals in Abhängigkeit von Δt gemessen.

Abbildung 5.5 zeigt eine typische solche Autokorrelations-Messung. Aus der Abbildung wird die Pulslänge des infraroten Abfragepulses auf etwa 42,6 fs bestimmt. Gleichzeitig zeigt die Autokorrelation, dass der Chirp des Pulses gering ist. Dieser ist an der Abweichung von der erwarteten Form an den Rändern der Autokorrelationskurve zu erkennen.

Die Pulslänge des ultravioletten Pulses könnte auf ähnliche Weise bestimmt werden, indem die Kreuzkorrelation mit dem infraroten Puls gemessen wird. Dabei würde man in einem nichtlinearen optischen Kristall anstelle der zweiten Harmonischen die Differenzfrequenz erzeugen. Deutlich besser ist jedoch, die Kreuzkorrelation direkt auf der Probe zu vermessen. Dies ist mit der Zweiphotonen-Photoemission möglich, indem ein 2PPE-Signal auf der Probe vermessen wird, das keine messbare Lebensdauer besitzt. Die erste Bildpotentialresonanz ist, wie sich zeigt, nicht sichtbar. Mit einer erwarteten Lebensdauer von 1 fs oder weniger wäre sie geeignet gewesen. Zu dem Signal, das von Elektronen aus den Bildpotentialresonanzen stammt, addiert sich bei Al(100) das Signal von Elektronen die durch den infraroten Puls angeregt und den ultravioletten emittiert werden. Diese Elektronen stammen nicht aus einer Oberflächenresonanz. Daher sollten ihre Lebensdauern noch kürzer als die der ersten Bildpotentialresonanz sein. Sie eignen sich also optimal für die Kreuzkorrelation. Die Pulslänge des ultravioletten Pulses ergibt sich damit zu 66,0 fs (Abbildung 5.6).

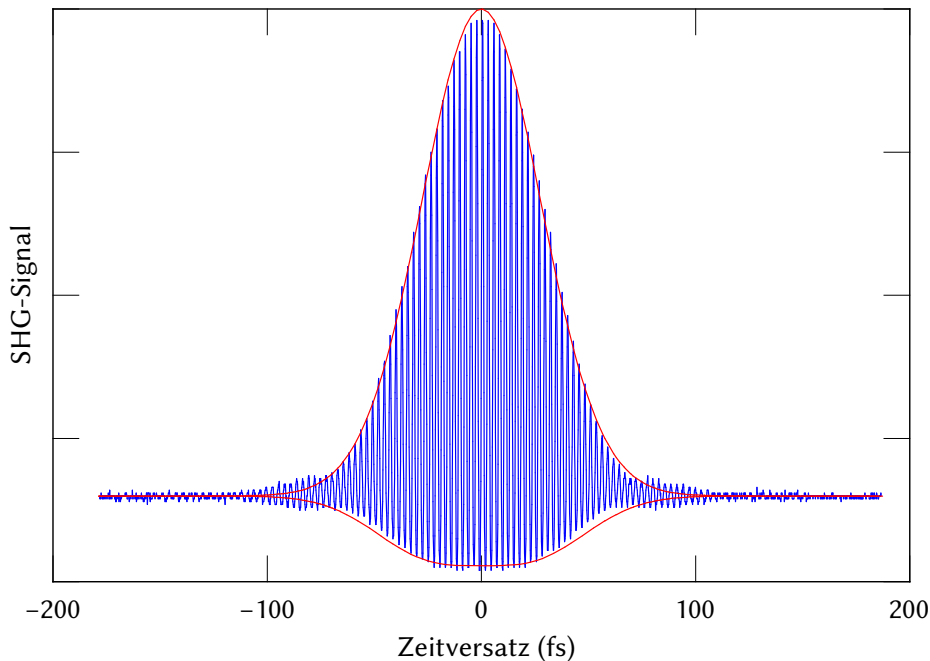


Abbildung 5.5: Autokorrelation des infraroten Pulses bei einer Wellenlänge von 795 nm. Die durchgezogene Einhüllende ist an das gemessene SHG-Signal angepasst. Dazu wurden gaußförmige Pulse angenommen. Die Pulsdauer beträgt demnach in diesem Fall 42,6 fs.

5.3 Energiespektren

Die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie reagiert meist deutlich empfindlicher auf den Zustand und die Sauberkeit der Oberfläche als LEED oder AES. Sowohl Defekte als auch Verschmutzungen führen schnell dazu, dass die Bildpotentialresonanzen nicht mehr sichtbar sind. In geringer Konzentration sind Defekte oder Adsorbatatome jedoch unvermeidbar und weder durch LEED noch AES zu erkennen. Daher ist es wichtig, Maxima zu identifizieren, die nicht von den Bildpotentialresonanzen herrühren, aber gleichzeitig mit diesen sichtbar sind. Sie können als zusätzlicher Hinweis auf die Qualität der Oberfläche dienen.

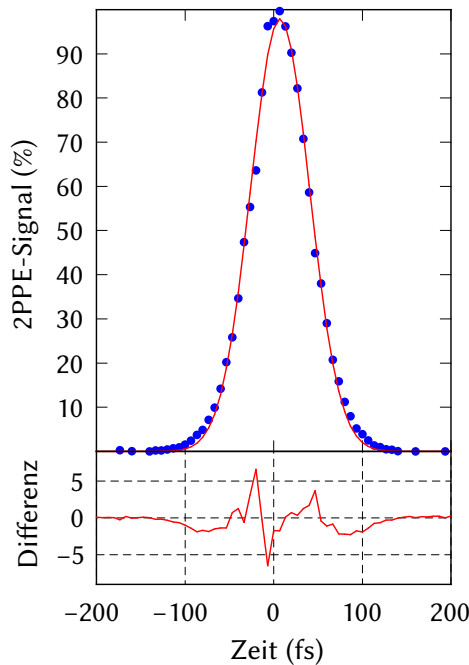


Abbildung 5.6: Kreuzkorrelation zwischen IR- und UV-Puls direkt auf der Probe. Der obere Teil der Abbildung zeigt das normierte 2PPE-Signal und die daran angepasste gaußförmige Kurve. Mit der aus der Autokorrelation bekannten Pulsdauer des IR-Pulses ergibt sich für den UV-Puls eine Dauer von 66,0 fs.

5.3.1 Identifizierung der Bildpotentialresonanzen

Abbildung 5.7 zeigt zwei Spektren bei unterschiedlicher Probenqualität. Die Energien sind auf die Bindungsenergie zurückgerechnet. Das bedeutet, dass das Spektrum dorthin verschoben wurde, wo die Ausgangsenergien für eine Emission durch den infraroten Abfragepuls liegen. Dazu werden die Photonenenergie und die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Detektor und Probe benötigt.

Das obere Spektrum entstammt einer nicht optimalen Probenoberfläche. Aufgrund der Energien würde man die beiden deutlichen Maxima den Bildpotentialresonanzen $n = 1$ und $n = 2$ zuordnen. Diese Zuordnung ist nicht richtig. Die Form und Position des ersten Maximums variiert stark zwischen einzelnen Messungen. Dieses Verhalten ist für Bildpotentialresonanzen nicht zu erwarten, zumal die weiteren Maxima nicht davon betroffen sind. Wenn das zweite Maximum besonders gut zu sehen ist, verschwindet das erste praktisch ganz. Dies ist im unteren Spektrum der Abbildung zu sehen. Die beiden Spektren sind bei leicht unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen worden, wie an der Fermi-Kante rechts zu erkennen ist.

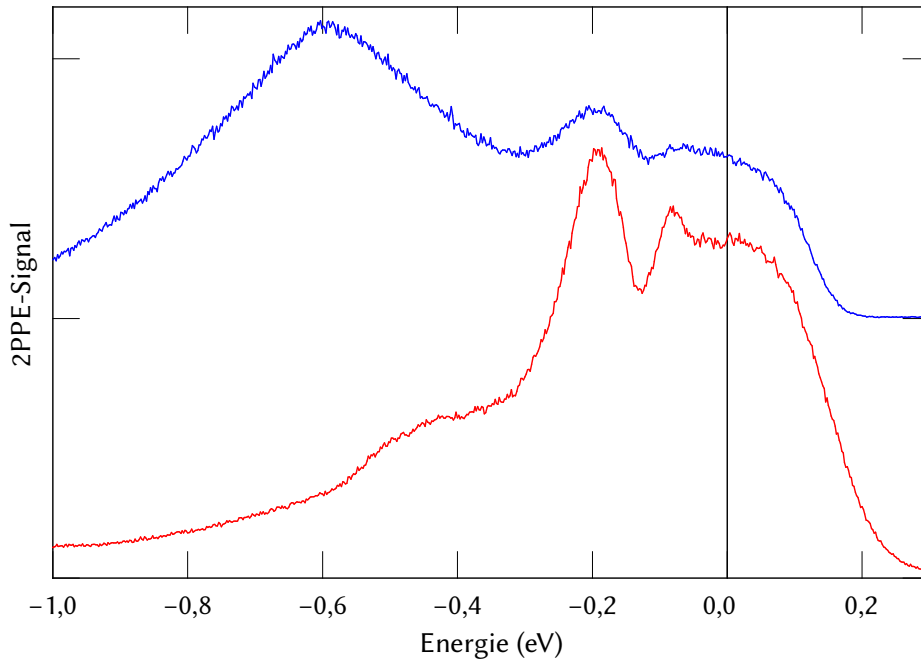


Abbildung 5.7: 2PPE-Spektren von Al(100). Oben ist ein Spektrum einer nicht optimal präparierten Probe abgebildet, unten ein deutlich besser aufgelöstes. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben. Die Energien sind auf die Bindungsenergien zurückgerechnet.

Das obere Spektrum ist in Abbildung 5.8 noch einmal gezeigt. Zum Vergleich sind dort eine Reihe von Spektren abgebildet, die mit unterschiedlichem Gegenfeld aufgenommen wurden. Das Gegenfeld der Spannung U verringert die kinetische Energie der emittierten Elektronen. Die Spektren zeigen deutlich, dass das erste Maximum durch das Gegenfeld unterdrückt werden kann, während das zweite unbeeinflusst bleibt. Auch dies spricht dagegen, dass es sich bei der ersten Resonanz um eine Bildpotentialresonanz handelt. Am stärksten beeinflussen sollte das Gegenfeld die schwach gebundenen Bildpotentialresonanzen hoher Quantenzahl, deren Aufenthalts-Schwerpunkt sich weit von der Oberfläche entfernt befindet. Die Verschiebung der Spektren um $\Delta\varepsilon = -eU$ ist in Abbildung 5.8 korrigiert. Eine weitere Beeinflussung der Bildpotentialresonanzen ist nicht zu erkennen. Die Energien sind wieder auf die Bindungsenergien zurückgerechnet.

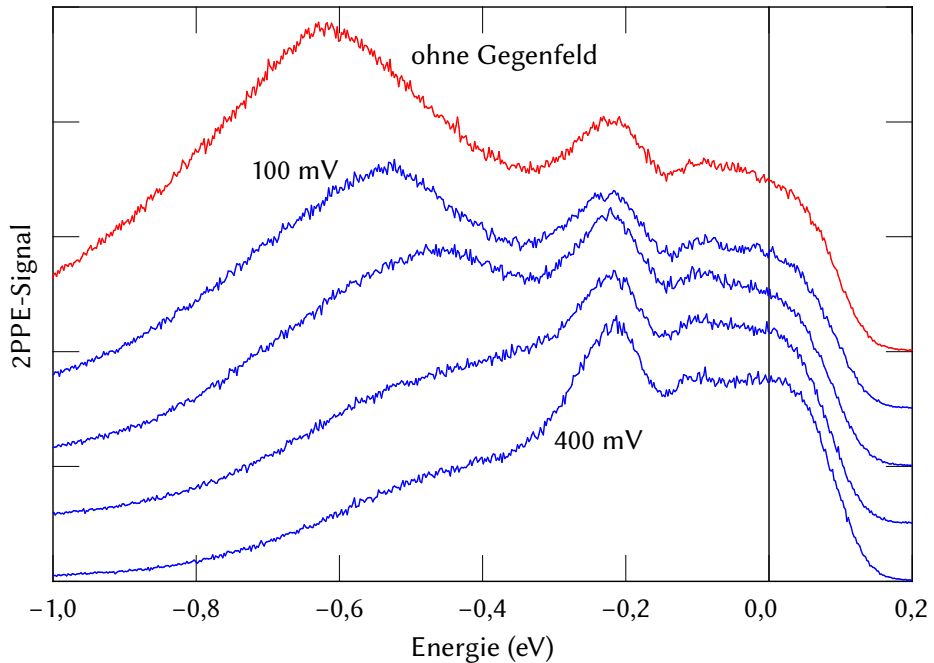


Abbildung 5.8: 2PPE-Spektren bei unterschiedlich starkem Gegenfeld. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben. Die Energien sind auf die Bindungsenergien zurückgerechnet. Das Gegenfeld unterscheidet sich zwischen den Spektren um jeweils 100 mV.

Die zeitabhängige Messung bei der Energie dieses Zustands in Abbildung 5.9 bestätigt diese Vermutung. Sie zeigt eine deutlich ausgeprägte Lebensdauer, die in der Abbildung in negativer Zeitrichtung erscheint. Dies bedeutet, dass der betreffende Zustand mit dem infraroten Puls angeregt wird und mit dem ultravioletten ausgelesen wird. Er liegt also nur etwa 0,85 eV über der Fermi-Energie. Da für die erste Bildpotentialresonanz keine messbare Lebensdauer zu erwarten ist, schließt dies nicht aus, dass dieser UV-ausgelesene Puls die Bildpotentialresonanz nur überdeckt. Spektren, wie das in Abbildung 5.7 unten gezeigte, schließen diese Möglichkeit jedoch aus.

Vermutlich geht der Zustand auf Defekte in der Probenoberfläche oder Verunreinigungen der Probe durch Sauerstoff zurück. Sauerstoff ordnet sich auf Al(100) zu Inseln an [145]. Die Zweiphotonen-Photoemission mittelt über einen

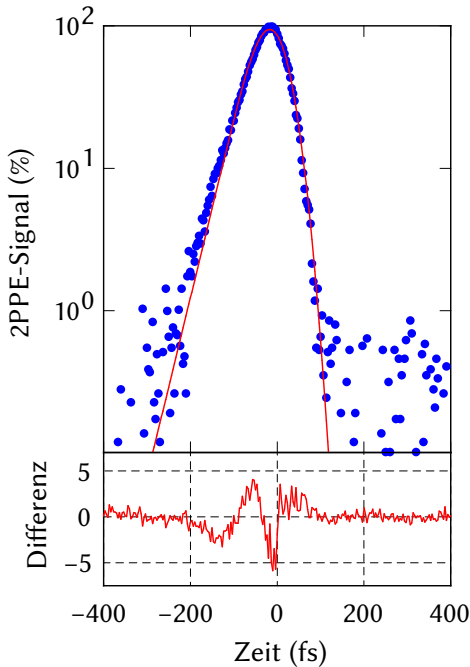


Abbildung 5.9: Zeitabhängige Messung des Defekt- oder Adsorbatzustands. Oben ist das 2PPE-Signal (Punkte) halblogarithmisch dargestellt. Es zeigt eine Lebensdauer von ungefähr 35 fs. Der für einen solchen Zerfall erwartete Signalverlauf ist als Linie eingezeichnet. Im unteren Bildteil ist die Differenz zwischen Signal und theoretischem Verlauf eingezeichnet. Daraus, dass der Zerfall zu negativen Zeitdifferenzen zwischen UV- und IR-Puls beobachtet wird, lässt sich schließen, dass der Zustand durch den IR-Puls angeregt und durch den UV-Puls ausgelesen wird.

mikrometergroßen Bereich auf der Probe, sodass sich im Detektor Signale von sauberen Probenstellen mit denen von sauerstoffbedeckten überlagern. Mögliche Defektzustände könnten beispielsweise durch Argonblasen [123] in der Oberfläche gebildet werden (Kapitel 4). Diese könnten auch leicht die hohe Variabilität des Zustands erklären.

5.3.2 Energien der Bildpotentialresonanzen

Das untere Spektrum in Abbildung 5.7 zeigt zwei deutliche Maxima. Bildpotentialresonanzen höherer Quantenzahl sind zu schwach ausgeprägt, um sie dort auflösen zu können. Um sie sichtbar zu machen, nutzt man ihre größere Lebensdauer aus. Wenn nach der Anregung der Abfragepuls verzögert auf die Probenoberfläche trifft, zerfallen die Besetzungen der Zustände. Die Zustände niedriger Quantenzahl zerfallen dabei schneller als die höherer Quantenzahl. Dadurch werden bei größerem Versatz die Zustände höherer Quantenzahl deutlicher sichtbar. Das Gesamtsignal wird jedoch zwangsläufig schnell kleiner.

Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen Spektren mit unterschiedlichen Zeit-

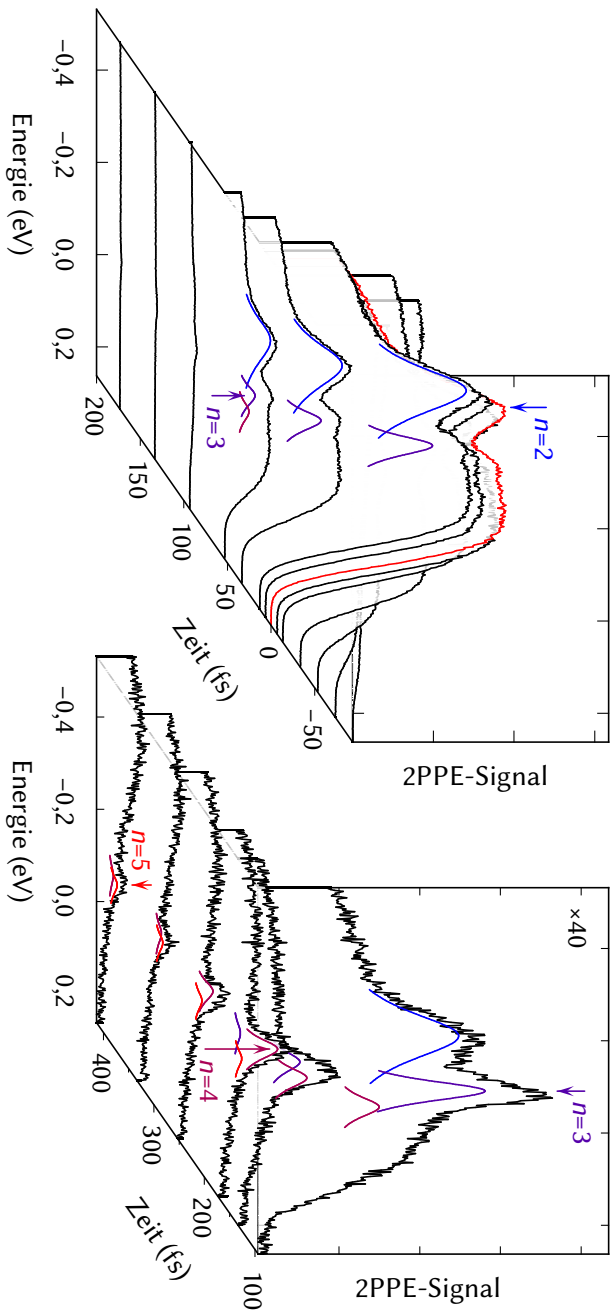


Abbildung 5.10: Perspektivische Darstellung von Energiespektren mit unterschiedlicher Zeit zwischen Anregung und Abfragepuls. Zu den Spektren sind Zerlegungen mittels Lorentzkurven eingezeichnet. Die Energien sind auf Bindungsenergien zurückgerechnet.

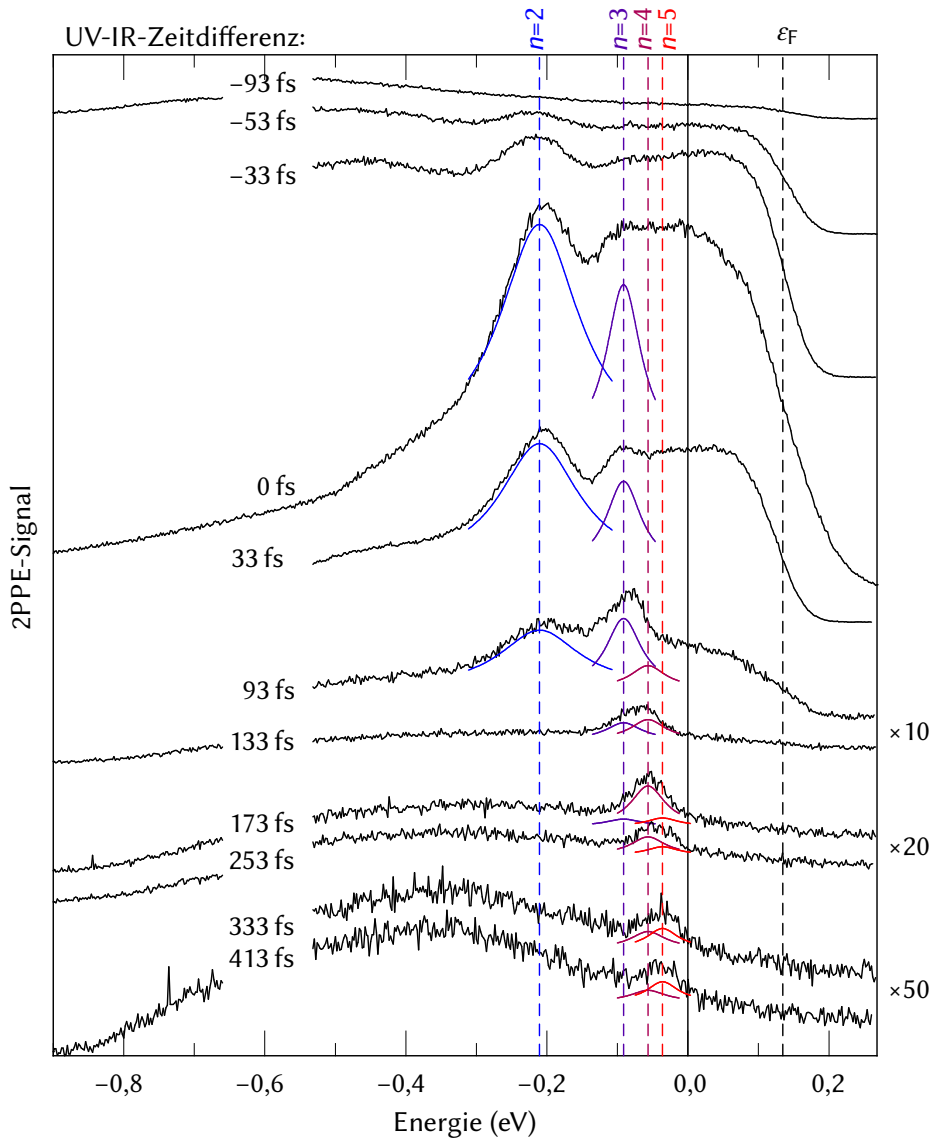


Abbildung 5.11: Die gleichen Spektren wie in Abbildung 5.10 übereinander angeordnet. Die nicht verbundenen Fortsetzungen der Spektren bei niedrigen Energien stammen aus anderen Messungen, ebenso das Spektrum bei 0 fs. Das von der Fermi-Kante stammende Signal ist mit ϵ_F gekennzeichnet.

Tabelle 5.1: Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen auf Al(100)

Quantenzahl n	2	3	4	5
Bindungsenergie (meV)	$210,4 \pm 4,7$	$91,2 \pm 5,5$	$56,6 \pm 7,8$	$36,0 \pm 9,0$

differenzen zwischen Anrege- und Abfragepuls. Mit der geringer werdenden Überlappung der beiden Pulse verschwindet als erstes das Signal der direkten Zweiphotonen-Photoemission und damit die im Spektrum sichtbare Fermi-Kante. Praktisch genauso schnell verschwindet auch das erste Maximum. Dafür wird bei höheren Energien ein neues Maximum sichtbar, das sich mit zunehmender Zeitdifferenz zu höheren Energien verschiebt. Aus der Position dieses Maximums lassen sich daher die Positionen der höheren Bildpotentialresonanzen ermitteln.

Um die Positionen der Bildpotentialresonanzen festzulegen, wurden Lorentzkurven an die Maxima angepasst. Diese Zerlegungen sind in Abbildung 5.10 ebenfalls eingezeichnet. Da die Bildpotentialresonanzen mit zunehmender Quantenzahl enger zusammenrücken, ihre Breite aber durch die spektrale Breite der Pulse begrenzt ist, überlagern sich die Maxima der einzelnen Resonanzen. Dadurch wird es zunehmend schwieriger die Positionen der Resonanzen eindeutig festzulegen. Um den Fehler der Positionsbestimmung zu verringern, wurden die Resonanzenergien aus vielen Spektren bestimmt und der Mittelwert gebildet. Dies ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Die so ermittelten Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Bildpotentialresonanzen besitzen eine sehr kurze Lebensdauer und dephasieren schnell, vermutlich durch Defekte in der Oberfläche. Deswegen ist Quantenschwebungsspektroskopie auf der Al(100)-Oberfläche nicht möglich.

Der Fehler der Bindungsenergien wird durch den Fehler in der Bestimmung der Photonenenergie dominiert, da diese für ganze Messserien unverändert bleibt. In die Berechnung der Bindungsenergie geht auch die aus den gleichen Werten berechnete Vakuumenergie ein. Die lineare Regression dafür ist ebenfalls in Abbildung 5.12 gezeigt. Daher kommt zu dem in der Tabelle aufgeführten statistischen Fehler noch ein systematischer Fehler von $\pm 3,7$ meV hinzu. Systematischer und statistische Fehler sind nicht unabhängig.

Abbildung 5.12 zeigt auch, dass das erste sichtbare Maximum tatsächlich von der zweite Bildpotentialresonanz stammt, denn nur hier passt die lineare Regression. Ein Quantendefekt ist für die Erklärung des Verlaufs nicht erforderlich. Dies ist offensichtlich, da keiner der Mittelwerte um mehr als eine Standardab-

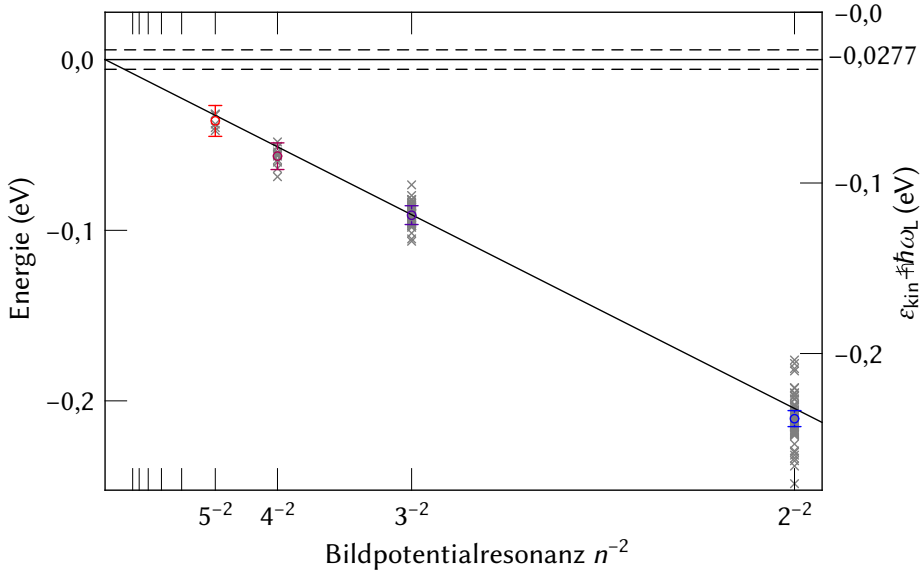


Abbildung 5.12: Bindungsenergie der Bildpotentialresonanzen und Austrittsenergie zwischen Detektor und Probe. In grau sind die Einzelnen ermittelten Energien eingetragen, in schwarz die Mittelwerte. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichungen unter Einbeziehung des Fehlers in der Bestimmung der Laserwellenlänge. Die Vakuumenergie wurde wie eingezeichnet aus dem erwarteten Verhalten $\varepsilon_n = -0,85 n^{-2}$ ermittelt. Ihr Fehler ist durch die gestrichelten Linien markiert.

weichung von der Regressionsgerade abweicht. Der Kolmogorow-Smirnow-Test führt zu demselben Ergebnis. Nimmt man dennoch einen Quantendefekt an, erhält man eine Vakuumenergie, die 1,8 meV niedriger liegt, und sich damit nicht signifikant unterscheidet. Der statistische Fehler für die Vakuumenergie verringert sich dann um 1,1 meV. Für den Quantendefekt erhält man $a = 0,022^{+0,035}_{-0,033}$.

5.4 Effektive Masse

Die zweite Bildpotentialresonanz wurde impuls aufgelöst untersucht, um ihre effektive Masse zu bestimmen. Dafür wurde die Probe schrittweise gedreht und energieabhängige Spektren aufgenommen. Abbildung 5.13 zeigt diese winke-

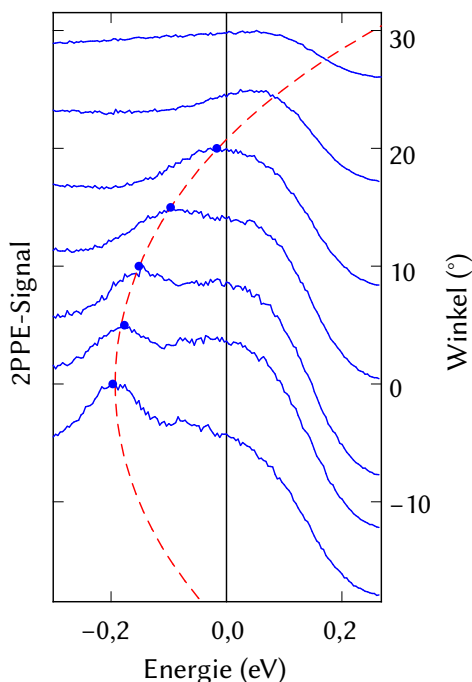


Abbildung 5.13: Winkelaufgelöste 2PPE-Spektren. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben. Das Maximum der zweiten Bildpotentialresonanz ist markiert. Gestrichelt ist die winkelabhängige Verschiebung des Maximums eingezeichnet, die der freien Elektronenmasse entspricht.

laufgelöste Messreihe. Dort ist die Verschiebung des Maximums der zweiten Bildpotentialresonanz gut zu erkennen, sogar über die Vakuumenergie hinaus. Schließlich verschwindet das Signal an der Fermi-Kante. In die Abbildung ist die erwartete Verschiebung für den Fall eingezeichnet, dass die effektive Masse gleich der freien Elektronenmasse ist. Diese Verschiebung stimmt gut mit den Daten überein.

Mit zunehmendem Winkel wird die Gesamtintensität des 2PPE-Signals geringer. Dies liegt daran, dass der Einfallswinkel des Laser abnimmt. Die Komponente des elektrischen Feldes, die senkrecht zur Oberfläche steht, wird daher immer kleiner. Die schlechte Auflösung der Spektren ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die Aufhängung am Rand der Probe Stufen bildeten. Mit der Zeit wuchsen diese in die Probe hinein, und ließen schließlich keine sinnvollen Messungen mehr zu. Bei der Aufnahme dieser Spektren war der Zustand der Probenoberfläche bereits recht schlecht.

Eine genauere Auswertung ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Dort wird deutlich sichtbar, dass die Positionen der Maxima weniger um den erwarteten Kurvenver-

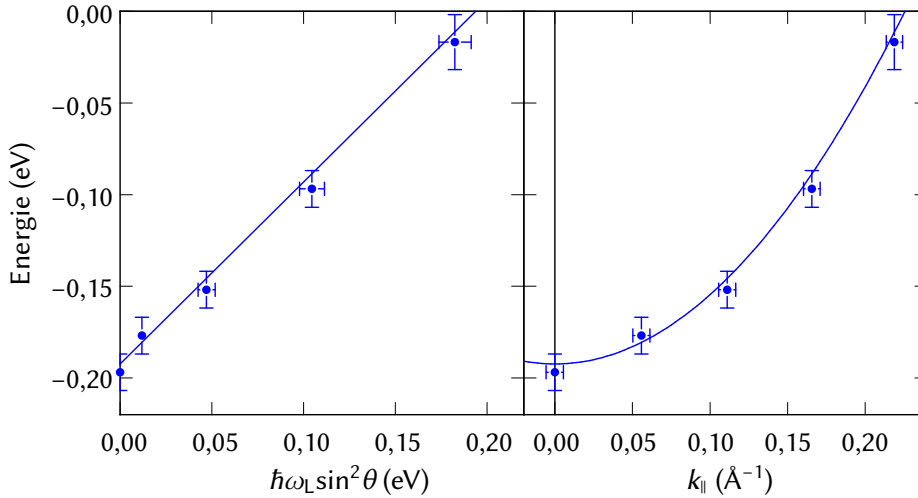


Abbildung 5.14: Parallelimpulsabhängigkeit der Bindungsenergie der Elektronen in der zweiten Bildpotentialresonanz. In die Diagramme sind die Energien der Maxima aus den Spektren in Abbildung 5.13 eingetragen. In der linearisierten Darstellung links ist die effektive Masse durch das Inverse der Steigung in Einheiten der Elektronenmasse gegeben. Rechts ist sind die Energien gegen den Parallelimpuls $k_{||}$ aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die Ablesegenauigkeit der Maximumsenergien aus den Spektren und die Genauigkeit der eingestellten Winkel wieder. Die Kurven zeigen den Verlauf für die an die Daten angepasste effektive Masse $m_{\text{eff}} = 1,01 m_e$. Der Kurvenverlauf für die freie Elektronenmasse ist in dieser Darstellung davon nicht zu unterscheiden.

lauf streuen, als dies die eingezeichnete Ablesegenauigkeit erwarten ließe. Die aus den Daten gewonnene effektive Masse beträgt $m_{\text{eff}} = 1,01 m_e$. Der Fehler aus der Streuung der Daten beträgt $0,05 m_e$. Dieser geringe Fehler ist durch die Ablesegenauigkeit der Maxima jedoch nicht gerechtfertigt. Unter Berücksichtigung der Ablesegenauigkeit ergibt sich ein Fehler von $0,11 m_e$. Die effektive Masse beträgt damit $m_{\text{eff}} = (1,01 \pm 0,11) m_e$.

Die gefundene effektive Masse stimmt mit der im einfachsten Fall erwarteten effektiven Masse von $m_{\text{eff}} = m_e$ im Rahmen ihres Fehlers überein. Bildpotentialresonanzen wechselwirken im Gegensatz zu Zuständen in der Bandlücke deutlich stärker mit Elektronen im Volumen, da sich ihre Wellenfunktionen

nicht auf die Oberfläche beschränken. Dadurch könnten diese Kopplungen beim Aluminium besonders stark zum Tragen kommen [152]. Für das Aluminium als einfaches Metall wird für alle Volumen- und Oberflächenzustände ebenfalls als erste Näherung eine effektive Masse nahe der freien Elektronenmasse erwartet. Die Oberfläche in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung verläuft parallel zu ΓX . Für das s-Band in ΓX -Richtung bestimmten Levinson u. a. [32] eine effektive Masse von $m_{\text{eff}} = 1,1 m_e$. Für die projizierte Bandlückenunterkante in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung geben sie eine effektive Masse von $m_{\text{eff}} = 1,18 m_e$ an, ebenso für den Shockley-Zustand. Für den Shockley-Zustand maßen Gartland und Slagsvold [153] $1,03 \pm 0,10$ Elektronenmassen und Hansson und Flodström [154] $1,02 \pm 0,05$ Elektronenmassen. Diese Zahlen zeigen, dass die effektive Masse der Bildpotentialresonanzen dadurch maximal um größenordnungsmäßig 10% von der freien Elektronenmasse abweichen sollte. Die Beeinflussung der effektiven Masse durch die Volumenbandstruktur liegt also maximal in derselben Größenordnung wie die Messgenauigkeit. Eine Aussage zu diesem Effekt lässt sich daher aus den vorliegenden Messungen nicht treffen.

Je höher die Quantenzahl eines Bildpotentialzustands, desto ähnlicher wird seine effektive Masse der freien Elektronenmasse. Die effektive Masse von Bildpotentialzuständen weicht insbesondere dann von der Masse freier Elektronen ab, wenn die Bildpotentialzustände nahe der Bandlückenober- oder -unterkante liegen. Im Bild der Mehrfachstreuung ändert sich im Verlauf der Dispersion die Phasenänderung ϕ_K bei der Reflexion am Metall, was die effektive Masse von Bildpotentialzuständen am oberen Ende der Bandlücke vergrößert und am unteren Ende verkleinert [94]. Für die Bildpotentialresonanzen an der (100)-Oberfläche von Aluminium, die weit oberhalb der Bandlücke liegen, sollte ϕ_K weitgehend konstant bleiben.

Die Kristallstruktur der Oberfläche erzeugt eine Korrugation im Bildpotential. Die Änderung der effektiven Masse dadurch liegt unter 10% [155, 156]. Selbst die effektiven Massen der Elektronen in Bildpotentialzuständen auf Cu(100) unterscheiden sich nur um 10% von denen auf stark gestuften Kupfer-Oberflächen ähnlicher Ausrichtung [157]. Die Kopplungen an Oberflächenplasmonen und Elektron-Loch-Paare haben ebenfalls einen geringen Einfluss auf die effektive Masse im Bereich weniger Prozent für den ersten Bildpotentialzustand [67, 158, 159]. Für höhere Zustände ist der Effekt deutlich schwächer.

5.5 Lebensdauern

Um die Lebensdauern der Zustände zu bestimmen, werden 2PPE-Messungen bei einer festen Energie durchgeführt, bei denen die Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls variiert wird. Mit dem exponentiellen Zerfall der Zustandsbesetzungen sinkt auch das 2PPE-Signal. Dieser exponentielle Zerfall wird überlagert von der direkten Zweiphotonen-Photoemission, deren Signal der Kreuzkorrelation entspricht.

Dem Signal überlagert ist ein Signal, das entsteht, indem der infrarote Puls Elektronen anregt und der ultraviolette diese emittiert. Diese angeregten Zustände befinden sich im oberflächennahen Bereich von Volumenzuständen. Da diese Elektronen nicht an die Oberfläche gebunden sind, verlassen sie sehr schnell den Bereich, aus dem sie photoemittiert werden können, und dringen tiefer in das Metallvolumen ein. Auch wenn die inelastische Lebensdauer dieser angeregten Elektronen etwa 10 bis 15 fs lang ist [160], ist ihre Aufenthaltsdauer an der Oberfläche deutlich kürzer. Sie machen sich daher in zeitaufgelösten Spektren als Kreuzkorrelationskurve bemerkbar, die das Signal aus den Bildpotentialresonanzen überlagert. Durch die überlagerte Kreuzkorrelation ist das Signalmaximum in zeitaufgelösten Messungen unabhängig von der Lebensdauer der Bildpotentialresonanzen. Daher kann die Lebensdauer nicht aus der Verschiebung dieses Maximums bestimmt werden.

Abbildung 5.15 zeigt zeitabhängige Messungen bei ungefähr den Energien der angegebenen Bildpotentialresonanzen. Um einen ersten Anhaltspunkt für die Zeitskala zu erhalten, auf welcher der Zerfall der jeweiligen Resonanzen stattfindet, wird ein einfacher Fall einer Ratengleichung an die Daten angepasst. Diese besteht aus der Summe einer Kreuzkorrelationskurve und dem Signal eines exponentiell zerfallenden Zustands. Die Kreuzkorrelationskurve entspricht dem Signal eines Zustands mit 0 fs Lebensdauer. Die relative Intensität des exponentiell zerfallenden Signals nimmt mit zunehmender Lebensdauer stark ab. Bei der mit $n = 3$ gekennzeichneten Kurve beträgt die relative Intensität noch 7%, bei der mit $n = 5$ gekennzeichneten nur noch 0,4%.

Die gemessenen Lebensdauern variieren zwischen einzelnen Messungen. Auch hier wurde wieder über mehrere Messungen gemittelt, um die in Tabelle 5.2 aufgeführten Lebensdauern zu ermitteln. Die Integrationszeiten betrugen jeweils 5 s pro Messpunkt oder mehr, sodass eine konstante Laserleistung hier besonders wichtig war. In den Spektren sind keine deutlichen Quantenschwebungen zu beobachten. Vermutlich dephasiert das Signal zu schnell, eventuell

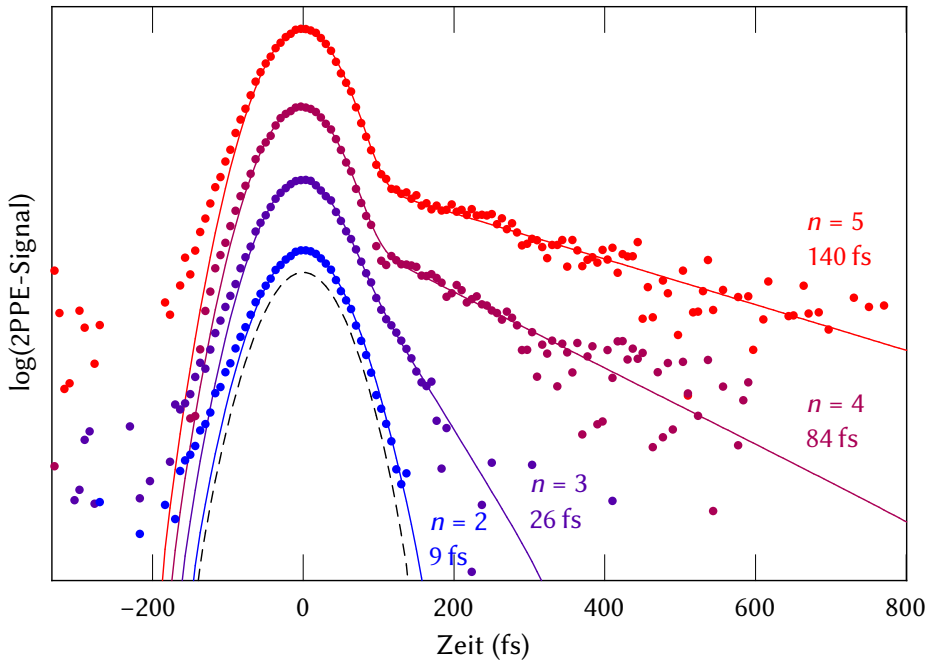


Abbildung 5.15: Zeitabhängige Messungen an den Bildpotentialresonanzen. Die Punkte kennzeichnen Messwerte, die durchgezogenen Linien daran angepasste Ratengleichungen. Die Daten sind halblogarithmisch gegenüber der Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls aufgetragen. Die Messungen wurden bei den Energien der gekennzeichneten Resonanzen durchgeführt. Die Integrationszeit betrug jeweils 5 fs pro Messpunkt. Die gestrichelte Linie zeigt die Kreuzkorrelationskurve von Anrege- und Abfragepuls. Die einzelnen Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Tabelle 5.2: Ermittelte Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen auf Al(100)

Quantenzahl n	2	3	4	5
Lebensdauer (fs)	9 ± 9	26 ± 5	84 ± 35	122 ± 25

durch Defekte in der Oberfläche. Das abgebildete Signal für $n = 5$ macht den Anschein einer leichten Quantenschwebung. Es kann sich dabei aber auch lediglich um eine Schwankung in der Leistung der UV-Pulse handeln.

6 Simulationen

Um den physikalischen Hintergrund der Experimente herauszuarbeiten, wurden Simulationen mit unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt. Zum einen wurde die Wechselwirkung zwischen bildpotentialinduzierten Zuständen und Volumenzuständen genauer untersucht. Dazu wurden die Veränderungen in der Zustandsdichte durch verschiedene Kombinationen aus diskreten Zuständen und Kontinuum berechnet. Zusätzlich wurde im Rahmen des Dichtematrix-Formalismus der komplette Zweiphotonen-Photoemissionsprozess simuliert. Zum anderen wurde die stärker auf die (100)-Oberfläche von Aluminium zugeschnittene Vorgehensweise gewählt, die Schrödingergleichung in einem Modellpotential zu lösen. Dadurch lassen sich sowohl Wellenfunktionen als auch Oberflächenzustandsdichten berechnen.

6.1 Matrix-Diagonalisierung

Hauptmerkmal des Fano-Effekts ist eine asymmetrische Linienform. Die Resonanz in der Zustandsdichte des Kontinuums ist aber nicht asymmetrisch. Um die Entstehung der Resonanzen in der Zustandsdichte inklusive der gefangenen Resonanzen zu untersuchen und die Auswirkungen auf Rydbergserien von Zuständen zu verstehen, wurde die Hamiltonmatrix für verschiedene Situationen numerisch diagonalisiert.

Aus einem diskretisierten unstrukturierten Kontinuum mit N Zuständen der Energien ε_{K1} bis ε_{KN} und n diskreten Zuständen mit den Energien ε_1 bis ε_n

wurde die Hamiltonmatrix

$$H = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 & V_1 & V_1 & \cdots & V_1 \\ 0 & \varepsilon_2 & \ddots & 0 & V_2 & V_2 & \cdots & V_2 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \varepsilon_n & V_n & V_n & \cdots & V_n \\ \hline V_1 & V_2 & \cdots & V_n & \varepsilon_{K1} & 0 & \cdots & 0 \\ V_1 & V_2 & \cdots & V_n & 0 & \varepsilon_{K2} & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ V_1 & V_2 & \cdots & V_n & 0 & \cdots & 0 & \varepsilon_{KN} \end{array} \right), \quad \Gamma_i = 2\pi V_i^2 g_0 \quad (6.1)$$

gebildet. Über die Kopplungsmatrixelemente V sind die diskreten Zustände an das diskretisierte Kontinuum der Dichte g_0 gekoppelt. Diese Matrix wurde dann mit dem Programmpaket *Mathematica* diagonalisiert, um die Eigenwerte des Gesamtsystems zu erhalten, dessen Zustandsdichte im Folgenden diskutiert wird.

Im einfachsten Fall mit einem Zustand, der resonant zu einem Kontinuum liegt, ergibt sich eine lorentzförmige Zustandsdichte (Gleichung 2.62). Interessanter wird es, wenn mehrere Zustände an das Kontinuum koppeln. Abbildung 6.1 zeigt die Zustandsdichte eines unstrukturierten Kontinuums, an das zwei Zustände gleich stark koppeln, in Abhängigkeit von der Stärke der Kopplung. Die beiden Resonanzen werden mit zunehmender Kopplung erst breiter und verschmelzen schließlich zu einer neuen Resonanz, die mit zunehmender Kopplung schärfer wird, was auf eine längere Lebensdauer schließen lässt. In der Abbildung ist bei genauerer Betrachtung auch zu erkennen, dass diese Resonanz noch einen zweiten, zunehmend breiter werdenden Anteil besitzt.

Die Schwebungsfrequenz der Polarisation zwischen den beiden diskreten Zuständen ist für dieses System $\omega = \sqrt{(\Delta\varepsilon)^2 - \Gamma^2}$ (Abschnitt 2.4.1), wobei $\Delta\varepsilon$ die Energiedifferenz beider diskreter Zustände ist. Die resultierende Energiedifferenz $\Delta\varepsilon_{\text{res}}$ der beiden Resonanzen sollte der Schwebungsfrequenz ω der Polarisation entsprechen. Es ist also zu erwarten, dass sich die resultierenden Energien der Maxima ellipsenförmig gemäß

$$\Delta\varepsilon_{\text{res}} = \omega = \sqrt{(\Delta\varepsilon)^2 - \Gamma^2} \quad (6.2)$$

annähern und zu einer einzelnen Resonanz zusammenschließen. Abbildung 6.2 zeigt, dass sich ab dem Punkt des Zusammenschlusses der Resonanzenergien

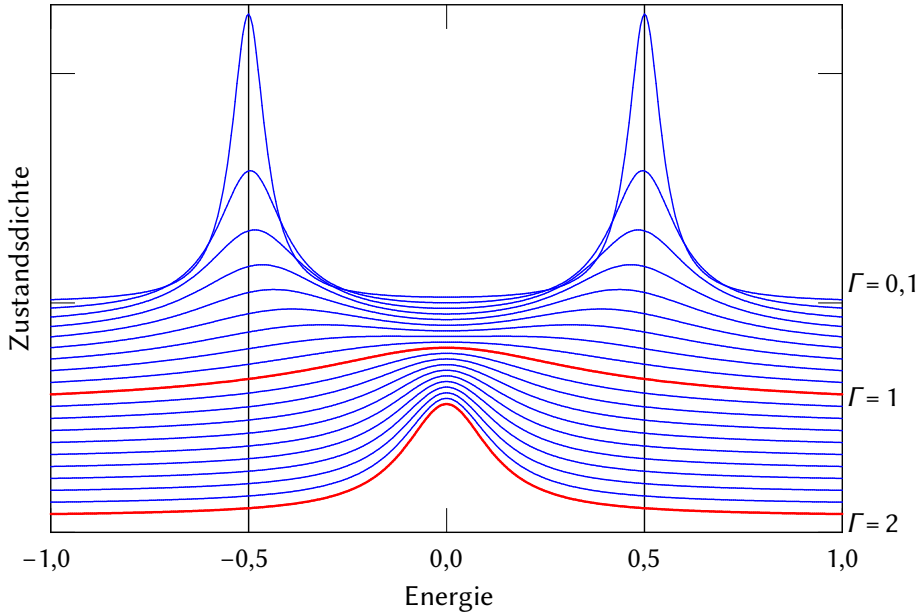


Abbildung 6.1: Zustandsdichte, die sich für zwei Zustände ergibt, die gleich stark an ein unstrukturiertes Kontinuum koppeln. Die Kopplungsstärke nimmt von oben nach unten zu. Die gefangene Anregung wird durch die erhöhte Zustandsdichte bei Energie 0 sichtbar. Die einzelnen Kurven sind der Deutlichkeit halber vertikal gegeneinander verschoben.

die resultierende Breite in einen schnell zerfallenden Anteil und eine langlebige gefangene Resonanz aufspaltet.

Für die resultierende Breiten Γ_{res} des einzelnen Zustands, der sich bei starker Kopplung ergibt, erhält man analytisch (Abschnitt 6.1.1)

$$\Gamma_{\text{res}} = \Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 - (\Delta\epsilon)^2} \quad (\Gamma \geq \Delta\epsilon). \quad (6.3)$$

Der Verlauf der Lebensdauern, der sich daraus ergibt, ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Auch dort ist deutlich der Punkt der kritischen Kopplung ($\Gamma = \Delta\epsilon$) zu erkennen, ab dem sich das System in einen schnell und einen langsam zerfallenden Anteil entwickelt.

Wenn die beiden Zustände nicht gleich stark an das Kontinuum koppeln, entwickelt sich der schwächer koppelnde Zustand zu einer gefangenen Reso-

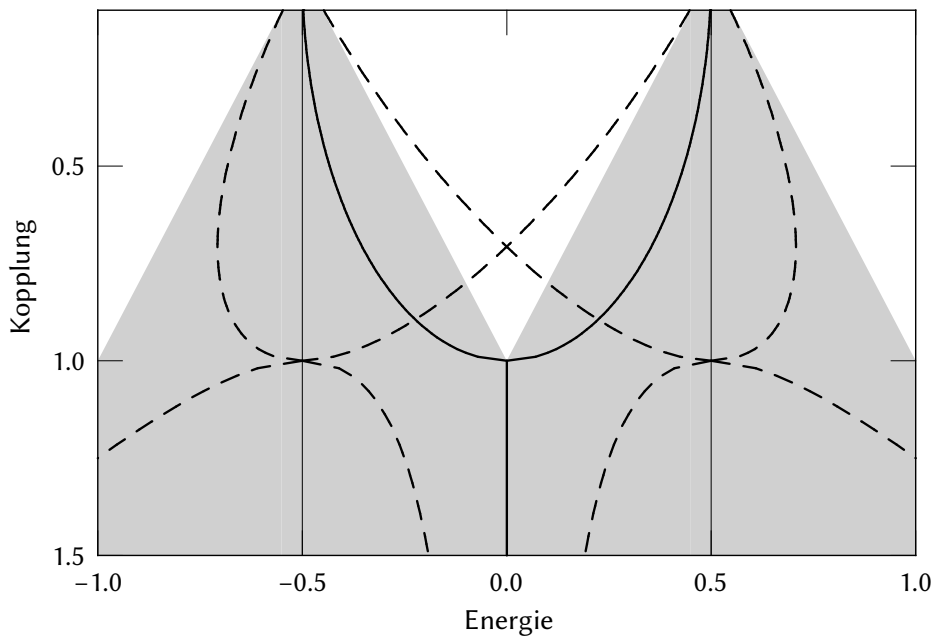


Abbildung 6.2: Energien (durchgezogene Linien) und Breiten (gestrichelt) der Maxima in der Zustandsdichte aus Abbildung 6.1 in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke. Die an das Kontinuum koppelnden diskreten Zustände liegen bei $-0,5$ und $0,5$. Die Kopplungsstärke der Zustände entspricht der Breite Γ isolierter Zustände, die grau hinterlegt ist. Die Breiten sind jeweils im Abstand einer halben Halbwertsbreite vom Resonanzmaximum gekennzeichnet.

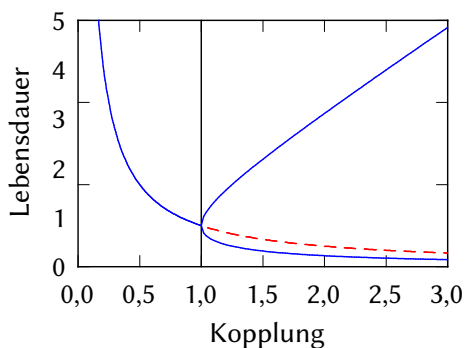


Abbildung 6.3: Lebensdauern der Resonanzen aus Abbildung 6.1. Die durchgezogene Linie zeigt den tatsächlichen Verlauf, die gestrichelte zeigt den Verlauf, der für isolierte Resonanzen zu erwarten wäre.

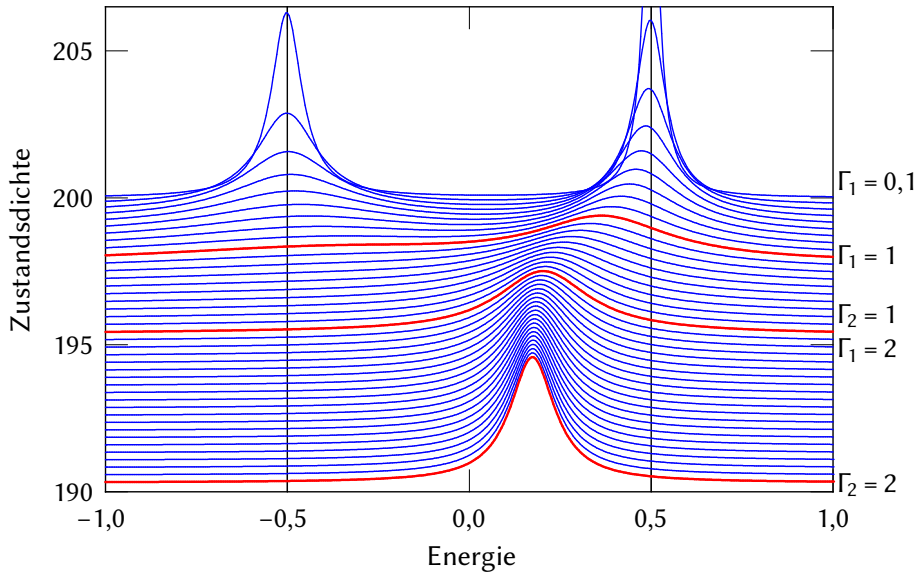


Abbildung 6.4: Darstellung wie in Abbildung 6.1, aber mit unterschiedlich starker Kopplung $\Gamma_1 = 2\Gamma_2$.

nanz, während der stärker koppelnde immer breiter wird (Abbildung 6.4). Auch hier nähern sich die Energien beider Resonanzen an, erreichen sich aber nicht. Bei zunehmender Kopplung scheint der stärker gebundene Zustand schneller als erwartet zu verschwinden, während der schwächer gekoppelte seine Energie ändert, ohne ganz zu verschwinden. Stattdessen wird er ab einer gewissen Kopplungsstärke wieder schärfer. Solche Aufspaltungen in Resonanzen, die auf unterschiedlichen Zeitskalen zerfallen, ist bei der Kopplung mehrerer Resonanzen an ein Kontinuum allgemein zu beobachten. [89, 161]. Pro vorhandenem Kontinuum entsteht eine schnell zerfallende Resonanz, während die verbleibenden Resonanzen gefangen werden. Eine ausführliche Behandlung des Systems mit zwei Zuständen findet sich bei Desouter-Lecomte und Jacques [162].

Dieser Effekt lässt sich auch an einer Rydbergserie von Zuständen beobachten. In Abbildung 6.5 ist eine solche Rydbergserie ohne Quantendefekt gezeigt. Die Kopplung nimmt von oben nach unten zu. Sie skaliert gemäß den Abständen $\Delta\varepsilon$ zum jeweils höheren Zustand. Nur die erste Resonanz verschwindet bei zunehmender Kopplung. Alle anderen Resonanzen werden ab einer gewissen

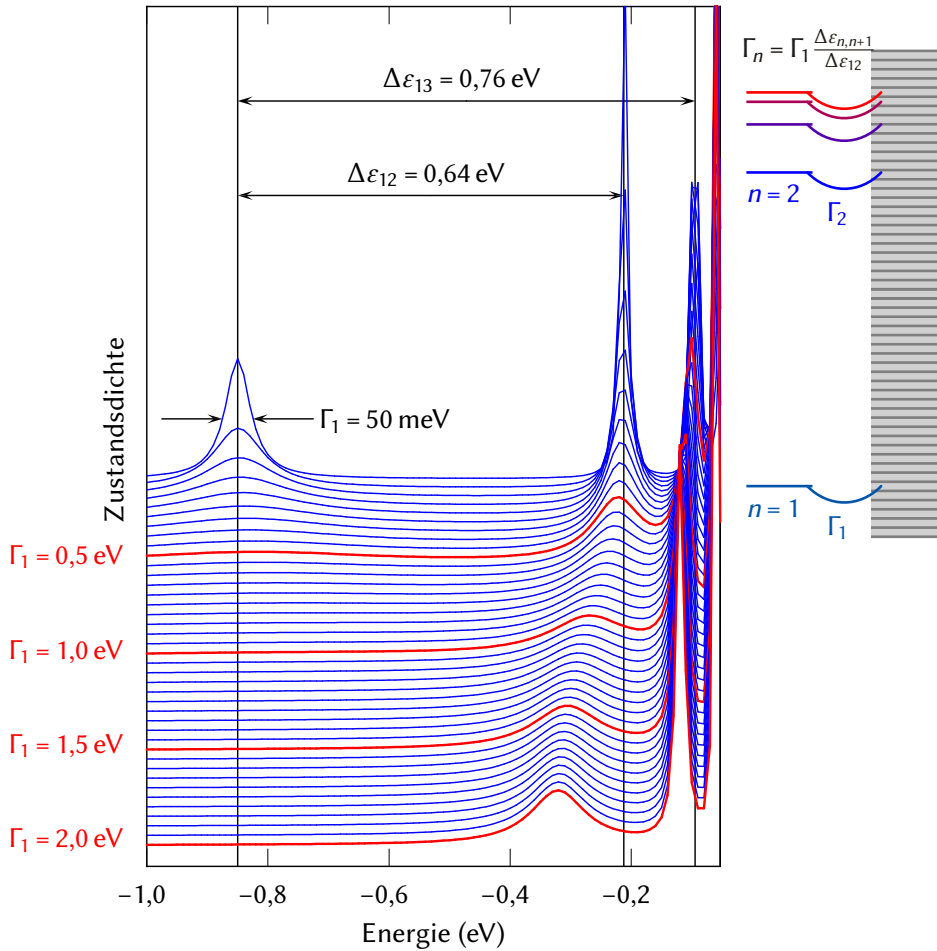


Abbildung 6.5: Zustandsdichte einer Rydbergserie von Bildpotentialzuständen, die resonant mit einem unstrukturierten Kontinuum liegt. Die Kopplung Γ_n skaliert wie der Abstand zwischen den Zuständen und nimmt von oben nach unten zu. Die senkrechten Linien markieren die ursprünglichen Energien der Zustände.

Kopplung zu gefangenen Resonanzen und wieder energetisch schärfer und damit langlebiger. Dieser Prozess macht sich bereits bemerkbar, bevor für den jeweiligen Zustand die kritische Kopplung erreicht ist [12, 90, 162]. Zusätzlich verschieben sich die Positionen der Maxima zu niedrigeren Energien. Nur die erste Resonanz wird zu höheren Energien verschoben.

6.1.1 Analytische Betrachtungen

Im Rahmen der Streutheorie können die beschriebenen Energieverschiebungen und Breiten analytisch berechnet werden [162, 163]. Für ein unstrukturiertes Kontinuum und energieunabhängige Kopplungen erhält man den effektiven Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - i\alpha VV^\dagger. \quad (6.4)$$

Dabei ist \mathcal{H}_0 der Hamiltonoperator der Bildpotentialzustände ohne Kontinuum. Die Kopplungsparameter v_n an das Kontinuum bilden in der Matrixdarstellung von V einen Spaltenvektor, sodass der hermitesche Operator VV^\dagger die Kopplung an das Kontinuum beschreibt. Mit dem Parameter α kann die Kopplungsstärke $\Gamma_n = 2\alpha|v_n|^2$ variiert werden. Die Eigenwerte λ dieses Hamilton-Operators \mathcal{H} sind für $\alpha \neq 0$ komplex. Ihre Realteile geben die Energien ε_{res} der resultierenden Maxima in der Zustandsdichte an. Ihre Imaginärteile hängen über $\Gamma_{\text{res}} = -2\text{Im}(\lambda)$ mit der resultierenden Breite Γ_{res} der Resonanzen zusammen.

In dieser Formulierung kann man recht einfach das Verhalten von Resonanzen bei zunehmender Kopplung untersuchen. Für den eingangs behandelten Fall von zwei Resonanzen mit gleich starker Kopplung $v = 1$ an ein Kontinuum ergibt sich

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\frac{\omega_{12}}{2} - i\alpha & -i\alpha \\ -i\alpha & \frac{\omega_{12}}{2} - i\alpha \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Aus dem charakteristischen Polynom

$$\begin{vmatrix} -\frac{\omega_{12}}{2} - \lambda - i\alpha & -i\alpha \\ -i\alpha & \frac{\omega_{12}}{2} - \lambda - i\alpha \end{vmatrix} = -\frac{\omega_{12}^2}{4} + \lambda^2 + 2i\lambda\alpha \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.6)$$

ergeben sich die Eigenwerte

$$\lambda = -i\alpha \pm \sqrt{-\alpha^2 + \frac{\omega_{12}^2}{4}}. \quad (6.7)$$

Für die Positionen und Breiten der Zustände erhält man die bereits angegebenen Zusammenhänge

$$\varepsilon_{\text{res}} = \text{Re}\lambda = \begin{cases} \pm \sqrt{-\alpha^2 + \frac{\omega_{12}^2}{4}} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\omega_{12}^2 - \Gamma^2} & \text{für } \alpha < \frac{1}{2}, \\ 0 & \text{für } \alpha \geq \frac{1}{2} \end{cases}, \quad (6.8)$$

$$\Gamma_{\text{res}} = -2\text{Im}\lambda = \begin{cases} 2\alpha = \Gamma & \text{für } \alpha \leq \frac{1}{2} \\ 2\alpha \mp \sqrt{4\alpha^2 - \omega_{12}^2} = \Gamma \mp \sqrt{\Gamma^2 - \omega_{12}^2} & \text{für } \alpha > \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (6.9)$$

Auf diese Weise lassen sich auch die Bildpotentialresonanzen bei zunehmender Kopplung untersuchen. Dazu ist in Abbildung 6.6 aufgetragen, wie sich Energien und Breiten der Zustände mit dem Kopplungsparameter α ändern. Die Werte sind jeweils bis zu dem Wert von α geplottet, bei dem die Breite der zweiten Bildpotentialresonanz maximal wird. Für die Energien der diskreten Zustände ist wieder eine Rydbergserie ohne Quantendefekt angenommen. Um alle Zustände gleichzeitig auftragen zu können, ist die Energie jeweils mit n^2 skaliert, sodass sich für $\alpha = 0$ für alle n der Wert $-0,85 \text{ eV}$ ergibt. Die Skalierung der Kopplungsstärke wurde gemäß dem Abstand zur nächsthöheren Resonanz angenommen

$$|\nu_n|^2 = \Delta\varepsilon_{n,n+1} = \frac{0,85 \text{ eV}}{n^2} - \frac{0,85 \text{ eV}}{(n+1)^2}. \quad (6.10)$$

Damit ist für die erste Bildpotentialresonanz die Kopplungsstärke $\Gamma_1 = 2\alpha|\nu_1|^2$. Die resultierende Breite Γ_{res} wurde in Abbildung 6.6 mit $|\nu_n|^{-2}$ skaliert, um alle Resonanzen gleichermaßen sichtbar zu machen.

Der Verlauf der Breite der ersten Bildpotentialresonanz zeigt, dass sie nicht gefangen wird. Sie bildet den offenen Kanal, der mit zunehmender Kopplung immer breiter wird. An dem Punkt, wo die zweite Bildpotentialresonanz ihre maximale Breite erreicht, ist sie bereits $\Gamma_{\text{res},1} = 1,17 \text{ eV}$ breit, obwohl die Kopplungsstärke nur $\Gamma_1 = 2\alpha = 1,03 \text{ eV}$ beträgt. Alle anderen Resonanzen werden gefangen. Der Punkt maximaler resultierender Breite einer Resonanz wird mit zunehmendem n bei immer schwächeren Kopplungen bereits erreicht. Dieses Verhalten überrascht, da die höheren Resonanzen weiter von der ersten Resonanz entfernt liegen als die zweite. Die maximalen Breiten der zweiten bis vierten Resonanz sind in Abbildung 6.6 gekennzeichnet. Bei der fünften Bildpotentialresonanz findet dieser Übergang zu einer gefangenen Resonanz bereits bei $\Gamma_1 = 0,44 \text{ eV}$ statt.

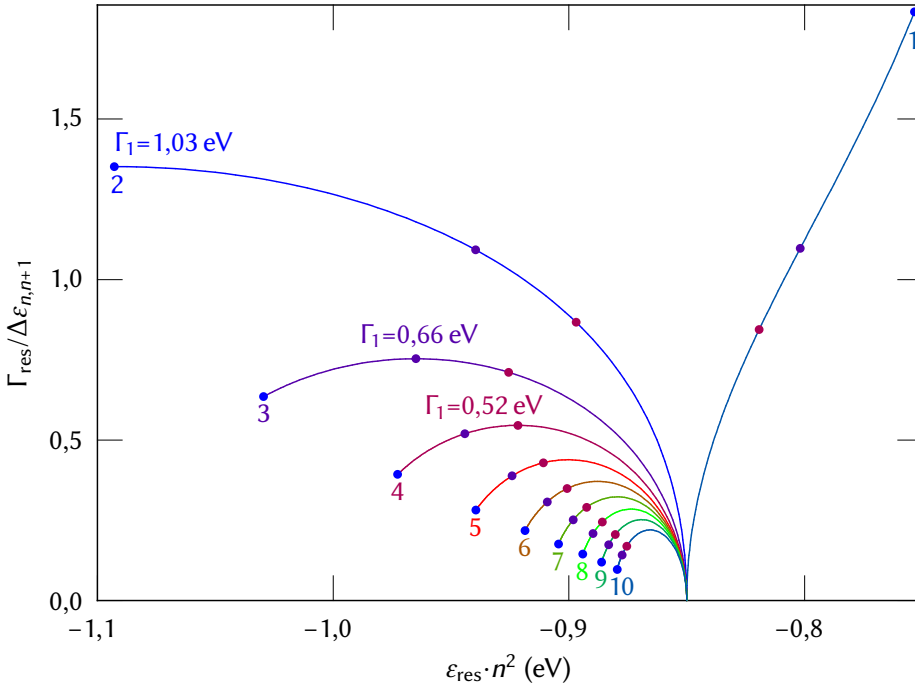


Abbildung 6.6: Resultierende Energien ε_{res} und Breiten Γ_{res} der Bildpotentialresonanzen im Rahmen der Streutheorie. Entlang der Kurven wird die Kopplungsstärke $\Gamma_1 = 2\alpha$ variiert. Die Ziffern kennzeichnen die jeweilige Ordnung n der Resonanz. Die resultierende Resonanzenergie ist mit n^2 und die Breite mit dem Abstand zur jeweils nächsthöheren Resonanz skaliert. Damit fallen für $\Gamma_1 = 0$ alle Kurven auf Abszisse zusammen. Die Kopplungsstärken, bei denen die zweite bis vierte Bildpotentialresonanzen ihre maximalen Breiten erreichen, sind durch Punkte gekennzeichnet.

In diesen Betrachtungen wurde angenommen, dass die Kopplungsstärke mit der Energiedifferenz der Zustände skaliert. Für große n skaliert der Abstand gemäß n^{-3} . Am qualitativen Verhalten ändert sich nichts, wenn man stattdessen eine reine n^{-3} -Skalierung annimmt. Die Übergänge zu gefangenen Resonanzen finden in diesem Fall etwas später statt, die Resonanzen werden aber nicht so breit. Für die zweite Resonanz ergibt sich dann eine minimale Lebensdauer von $\tau_2 = 6,9$ fs bei einer Kopplung von $\Gamma_1 = 1,16$ eV im Gegensatz zur minimalen

Lebensdauer von $\tau_2 = 4,1$ fs bei der Skalierung mit der Energiedifferenz, für die fünfte sind es $\tau_5 = 221$ fs statt $\tau_5 = 144$ fs.

6.2 Simulationen zur 2PPE

Die 2PPE-Spektren wurden simuliert, indem die Liouville-von-Neumann-Gleichung für das betrachtete System numerisch integriert wurde. Das System wurde als Mehrniveausystem modelliert, das durch kurze Laserpulse angeregt wird.

6.2.1 Programmaufbau

Als Vorlage für das Programm diente ein in Fortran 77 geschriebenes Programm, das von Höfer u. a. für die Simulation von Quantenschwebungen geschrieben worden war [5]. In der Zwischenzeit wurde mit Fortran 90 eine native Unterstützung eingeführt für Matrizenrechnung, dynamische Speicherverwaltung, zusammengesetzte Datentypen, Zeiger und Module [164]. Dies ermöglicht variable, übersichtlichere und teilweise schnellere Programme. Deswegen wurde das Programm neu in Fortran 90 implementiert.

Die dynamische Speicherverwaltung ermöglicht es insbesondere die Anzahl der betrachteten Zustände zu verändern, ohne das Programm neu kompilieren zu müssen. Dies ist besonders bei Simulationen wichtig, in denen ein Kontinuum durch viele diskrete Zustände genähert wird. Wo es möglich war, wurden die Arrayfunktionen von Fortran zur Matrizenrechnung genutzt. Dies ermöglicht Rechenschritte zu parallelisieren und die Simulationen auf Mehrkernprozessoren zu beschleunigen.

Das Programm besteht im Quellcode aus fünf Teilen. Eine Datei enthält im Wesentlichen das Hauptprogramm und die Funktion für die eigentliche Rechnung. Das Hauptprogramm ruft die Unteroutine zum Einlesen der Eingabedatei auf, öffnet die Ausgabedatei, startet die Rechnung und schließt die Ausgabedatei wieder (Abbildung 6.7 links). Der Parser für die Eingabedatei ist in ein separates Modul in einer eigenen Datei ausgelagert. Ein weiteres Modul enthält alle für die Simulation benötigten Variablen- und Konstantendeklarationen und kann in entsprechenden UnterROUTINEN und Funktionen eingebunden werden. Von den beiden verbleibenden Dateien enthält eine das Modul für die Berechnung der Zeitableitung $\dot{\rho}$, während die andere die UnterROUTINEN enthält, die den Ablauf steuern, damit mehrere Integrationen mit unterschiedlichen Parametern hintereinander ausgeführt werden können (Abbildung 6.8). Zur einfachen Kompilation

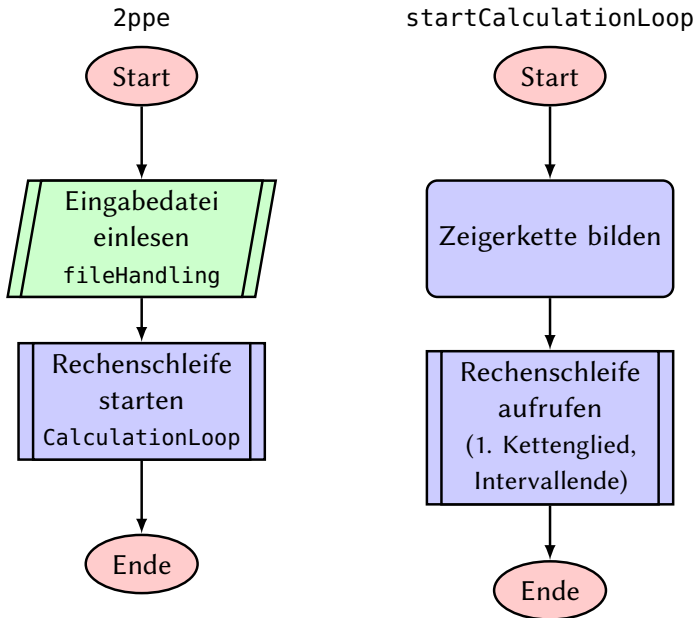


Abbildung 6.7: Flussdiagramme wichtiger Routinen. Dargestellt sind nur die wichtigsten Schritte. Das Hauptprogramm 2ppe (links) ruft den Parser für die Eingabedatei auf, der in das Modul fileHandling ausgelagert ist, und startet die Rechnungen, indem es die Routine startCalculationLoop (rechts) aus dem Modul calculationLoop aufruft. Im Modul calculationLoop sind die Routinen für den Ablauf der Rechnungen gesammelt. Die Routine startCalculationLoop erzeugt eine Zeigerkette, die stets auf den Simulationsparameter zeigt, der jeweils erhöht werden soll, nachdem die Liouville-von-Neumann-Gleichung numerisch gelöst wurde. Für die Parameteränderungen ist die Routine doCalculationLoop aus demselben Modul zuständig (Abbildung 6.8)

steht ein Makefile zur Verfügung.

Die Eingabeparameter, wie Laserpulseigenschaften und Eigenschaften der Zustände, werden in eigenen zusammengesetzten Datentypen gespeichert, um das Programm flexibel zu halten. Parameter, die während der Simulation verändert werden sollen, sind vom Datentyp loopParameter. Dieser enthält einen Anfangswert, einen Endwert, eine Schrittgröße sowie den aktuellen Wert. Die

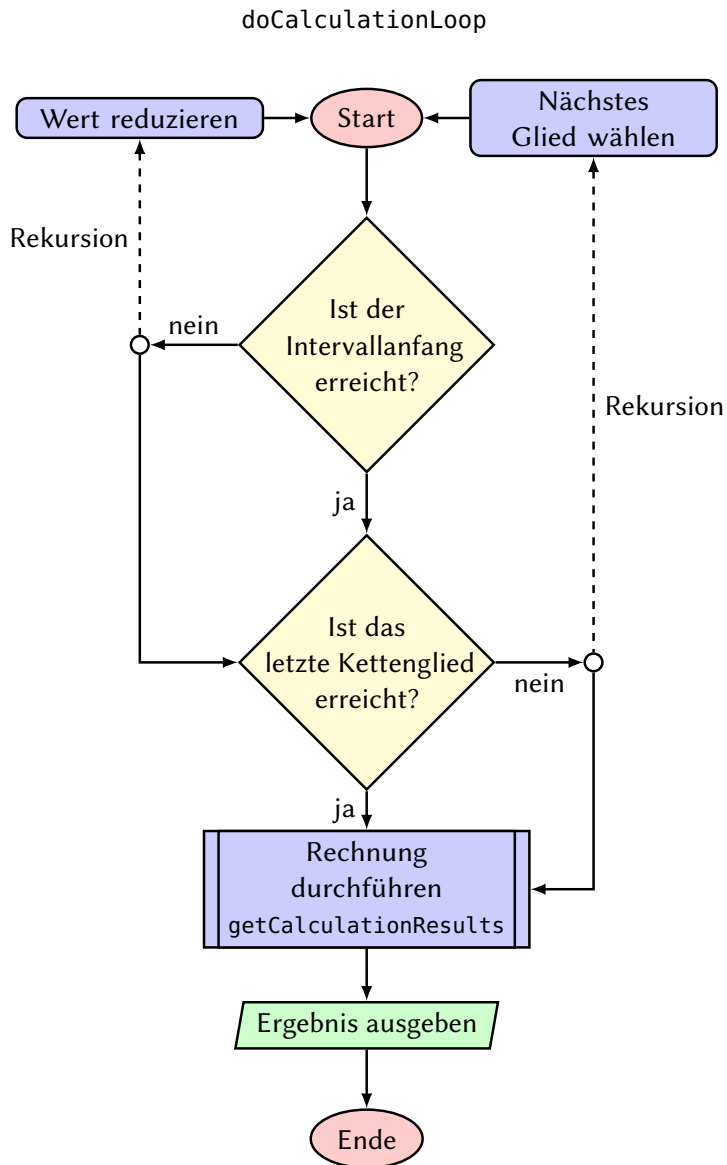


Abbildung 6.8: Flussdiagramm mit den wichtigsten Schritten der Routine `doCalculationLoop` im Modul `calculationLoop`. Diese Routine passt die Simulationsparameter für jede neue Rechnung an, indem sie sich rekursiv aufruft. Dann ruft sie die eigentliche Rechenfunktion `getCalculationResults` auf.

Unterroutine `startCalculationLoop` (Abbildung 6.7 rechts) bildet eine Kette von Zeigern, die auf jeweils einen dieser Simulationsparameter vom Typ `loopParameter` zeigen. Dann wird die Unterroutine `doCalculationLoop` mit dem ersten Zeiger und dem *Endwert* des zugehörigen Simulationsparameters als Parameter aufgerufen.

Die Unterroutine `doCalculationLoop` arbeitet rekursiv (Abbildung 6.8). Sie ruft sich solange selbst mit jeweils reduzierten Parameterwerten auf, bis der Anfangswert des Simulationsparameters erreicht ist, auf den der Zeiger zeigt. Wird sie bereits mit dem Anfangswert aufgerufen, ruft sie sich wieder rekursiv mit dem nächsten Kettenelement auf. Wird sie mit dem letzten Kettenelement und dem Anfangswert des Simulationsparameters aufgerufen, lässt sie die Funktion `getCalculationResults` aus dem Modul `2ppe` die Liouville-von-Neumann-Gleichung numerisch lösen. Daraufhin geht der Programmfluss zurück an die aufrufende Instanz, die nun ihrerseits die Berechnung durchführen lässt. In dieser Instanz hat der Simulationsparameter den nächsthöheren Wert. Auf diese Weise kann das Programm flexibel (fast) beliebig viele Simulationsparameter in einer Simulation durchfahren und so mehrdimensionale Datentabellen erzeugen.

Das Programm rechnet im rotierenden Bezugssystem. Die in Abschnitt 2.3.4 eingeführte Kopplung V wird verwendet, um die Kopplung zwischen einem Kontinuum und anderen Zuständen zu beschreiben. Die Liouville-von-Neumann-Gleichung lautet mit allen in Abschnitt 2.3 eingeführten Effekten

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\rho}}_{ij} = & i \left(\tilde{H}_{ij} + \tilde{V}_{ij} \right) \cdot \left(\tilde{\rho}_{ii} - \tilde{\rho}_{jj} \right) \\ & - i \sum_{k \neq i, j} \left(\left(\tilde{H}_{ik} + \tilde{V}_{ik} \right) \tilde{\rho}_{kj} - \tilde{\rho}_{ik} \left(\tilde{H}_{kj} + \tilde{V}_{kj} \right) \right) \\ & - \Gamma_{ij} (\tilde{\rho}_{ij} - \tilde{\rho}_{ij}^0). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Für die Diagonalelemente vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ii} = 2 \sum_{k \neq i} \text{Im} \left(\left(\tilde{H}_{ik} + \tilde{V}_{ik} \right) \tilde{\rho}_{ki} \right) - \Gamma_{ii} (\tilde{\rho}_{ii} - \tilde{\rho}_{ii}^0) \in \mathbb{R}. \quad (6.12)$$

Die Matrix $\dot{\tilde{\rho}}$ wird unter Ausnutzung der Symmetrie berechnet. Für die numerische Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung wurde im ursprünglichen Fortran-77-Programm der Livermore Solver for Ordinary Differential Equations (LSODE) [165, 166] in der Version vom 30. März 1987 verwendet. Da dieser ebenfalls in Fortran 77 geschrieben ist, wurde er im Fortran-90-Programm durch

das Modul rksuite_90 [167, 168] in der Version 1.2 vom Dezember 1995 ersetzt. Laufzeitvergleiche zeigten, dass beide ähnlich effizient arbeiteten.

Das Programm erlaubt Pulse mit einem linearen Chirp zu versehen. Die spektrale Breite des Pulses wird dabei konstant gehalten. Das heißt, dass sich die Angabe der Halbwertsdauer Δt eines Pulses bei der Parametereingabe immer auf die Einhüllende seiner Intensität ohne Chirp bezieht. Der Chirp wird durch den Parameter a in der folgenden Gleichung beschrieben. Das elektrische Feld der Amplitude A wird im ruhenden Bezugssystem berechnet als

$$E(t) = \sum_{\text{Pulse}} E_0(t - t_0) \cos \omega_L(t - t_0) \quad (6.13)$$

$$\text{mit } E_0(t) = A e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}} \cos \frac{at^2}{2\tau^2}, \quad (6.14)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{1+a^2}{4\ln 2}} \Delta t. \quad (6.15)$$

Wenn die Näherung rotierender Wellen verwendet wird, dann wird das elektrische Feld eines Pulses für alle Übergänge identisch null gesetzt, die zu weit von der Resonanz des entsprechenden Pulses entfernt liegen. Dies geschieht mit einer entsprechenden Matrix, um Schleifen im Programm zu vermeiden.

Um ein Energiespektrum zu simulieren, wird üblicherweise die Liouville-von-Neumann-Gleichung für zahlreiche Systeme mit verschiedenen Endzustandsenergien simuliert. Diese Endzustände stellen die emittierten freien Elektronen dar. Natürlich wäre es auch möglich, ein System mit einem diskretisierten Kontinuum an Endzuständen zu simulieren. Da der Rechenaufwand jedoch quadratisch mit der Anzahl der Zustände steigt, bedeutet dies einen erheblichen Mehraufwand, der sich nicht auszahlt. Durch dieses Vorgehen werden alle Effekte vernachlässigt, die durch die Kopplung der freien Elektronen in den Endzuständen entstehen. Dieser Fehler liegt unter der numerischen Rechengenauigkeit.

6.2.2 Einfluss der Dephasierung

Die Stärke der direkten Zweiphotonen-Photoemission über einen virtuellen Zwischenzustand hängt entscheidend von der Dephasierung der Zustände ab. Wenn man die Zweiphotonen-Photoemission eines unbesetzten Zustands als Drei-Niveau-System betrachtet, beschreibt der Endzustand ε_e freie Elektronen oberhalb der Vakuumenergie. Die Dephasierungszeit dieses Zustands kann also

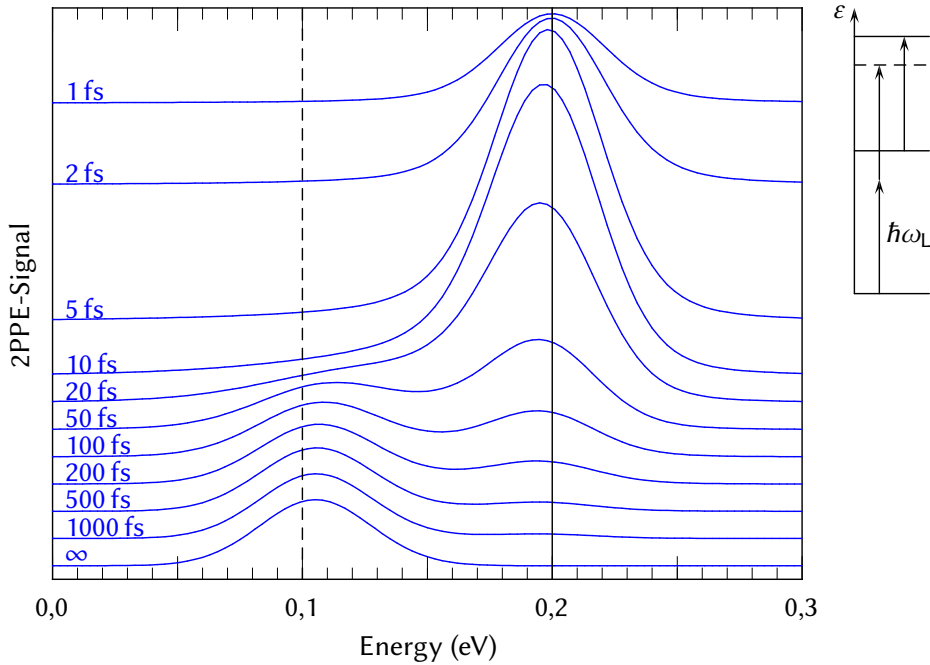


Abbildung 6.9: Einfluss der Dephasierungszeit T_2^* auf das 2PPE-Signal. Ein Schema des simulierten Systems ist am rechten Rand gezeigt. Links sind die berechneten Spektren für unterschiedliche Dephasierungen gezeigt. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben und die jeweilige T_2^* -Zeit ist am linken Rand angegeben. Die gestrichelte Linie markiert die Energie $2\hbar\omega_L$ über dem Grundzustand. Die durchgezogene Linie markiert die Energie $\hbar\omega_L$ über dem angeregten Zustand. Ein Puls mit 50 fs Halbwertsdauer dient gleichzeitig als Anregungs- und Abfragepuls.

vernachlässigt werden ($T_{2,e}^* \rightarrow \infty$). Dagegen dephasieren Grundzustand ε_g und angeregter Zustand ε_1 .

Abbildung 6.9 zeigt die Auswirkung der Dephasierung auf ein solches Dreiniveausystem. Bei sehr schneller Dephasierung ist nur der nicht resonant angeregte Zwischenzustand zu sehen. Wird die Dephasierungszeit länger, steigt das Signal erst an und verschiebt sich in Richtung des direkten Zweiphotonensignals, während es schwächer wird. Ohne Dephasierung ist nur das Signal des Zweiphotonenprozesses sichtbar. Dieses ist leicht in Richtung des Zwischenzu-

stands verschoben.

Dieses Beispiel zeigt, dass man mit der 2PPE ohne Zeitversatz zwischen Anrege- und Abfragepuls im Allgemeinen nicht zuverlässig die Bindungsenergien von unbesetzten Zuständen bestimmen kann. Besitzen die Zustände eine messbare Lebensdauer, lässt sich dieses Problem durch einen Zeitversatz zwischen Anrege- und Abfragepuls umgehen. Bei der (100)-Oberfläche von Aluminium tritt dieses Problem so nicht auf, da nicht aus einem diskreten Zustand, sondern aus einem Zustandskontinuum heraus angeregt wird. Dennoch können auch hier Matrixelementeffekte zu leichten Verschiebungen der Energien führen.

Der Einfluss der unbesetzten Zustände auf die direkte Zweiphotonen-Photoemission wird besonders deutlich, wenn zwei solcher Zustände dicht beieinander liegen. Wie aus Abbildung 6.10 deutlich wird, ist die direkte Photoemission im Energiebereich zwischen den Zuständen unterdrückt. Dort ist die Verstimmung der Lichtfrequenz gegenüber den Übergängen für beide Zustände gleich groß, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Dadurch interferieren die Beiträge beider Zustände destruktiv. Gibt es anstelle eines einzelnen Grundzustands ein Kontinuum an Zuständen, aus denen heraus angeregt wird, entspricht das entstehende 2PPE-Signal dem Integral entlang der Grundzustandsenergieachse des Konturdiagramms. Ein Schema dieses Systems ist in Abbildung 2.14 rechts gezeigt. Das Resultat der Integration ist in Abbildung 6.10 unten gezeigt. Auch hier ist zu sehen, dass das Signal zwischen den beiden Zuständen unterdrückt wird.

In Abbildung 6.10 wird entlang einer Achse die Grundzustandsenergie geändert. Entsprechend ergibt sich für das Maximum des direkten Photoemissionssignals eine Gerade der Steigung 1. Experimentell würde nicht die Grundzustandsenergie geändert werden, sondern die Photonenenergie. Dann würde sich die Steigung $1/2$ für die direkte Photoemission ergeben, da daran zwei Photonen beteiligt sind. Die Maxima aus den Zwischenzuständen würden die Steigung 1 aufweisen. Eine solche Simulation ist in Abbildung 6.11 gezeigt. An der Farbskala lässt sich erkennen, dass das Signal ein sehr großes Maximum besitzt, wenn die Photonenenergie resonant mit den Übergängen ist. Die Dephasierung wurde in beiden Fällen mit $T_2^* = 50$ fs für den Grundzustand angenommen. Die anderen Zustände dephasieren nicht.

Direkt sichtbar wird die Dephasierung in zeitabhängigen Messungen. Abbildung 6.12 zeigt die Zeitentwicklung des 2PPE-Signals eines Systems mit zwei eng beieinanderliegenden Zwischenzuständen. Für Anrege- und Abfragepuls wurden hier wieder Halbwertsdauern von 50 fs angenommen. Sowohl die Anregung

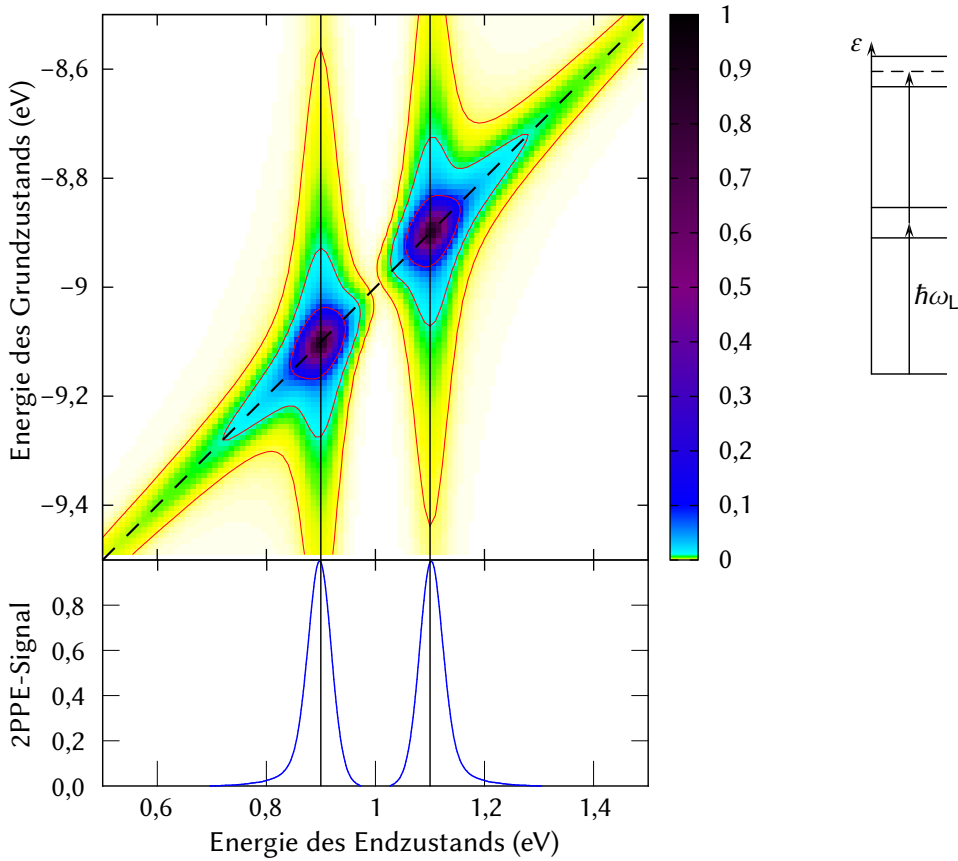


Abbildung 6.10: Berechnetes 2PPE-Signal eines Systems mit zwei unbesetzten Zuständen, wie es schematisch rechts dargestellt ist. Die normierte Signalstärke ist durch die Farbkodierung im Konturdiagramm angegeben, zusätzlich sind Isolinien bei 0,001, 0,01 und 0,1 eingezeichnet. Entlang der vertikalen Achse wird die Grundzustandsenergie variiert, entlang der horizontalen Achse die Energie des Endzustands. Die Photonenenergie $\hbar\omega_L$ des Laserpulses bleibt konstant. Die beiden senkrechten Linien markieren die Energien $\hbar\omega_L$ über den unbesetzten Zuständen. Die gestrichelte Diagonale kennzeichnet den Verlauf des direkten Zweiphotonen-Übergangs. Horizontale Schnitte entsprechen den üblichen Energiespektren bei Anregung aus einem diskreten Grundzustand. Im unteren Bereich ist das entlang der Grundzustandsenergieachse integrierte 2PPE-Spektrum gezeigt. Dieses Spektrum wäre bei Anregung aus einem Grundzustandskontinuum zu erwarten.

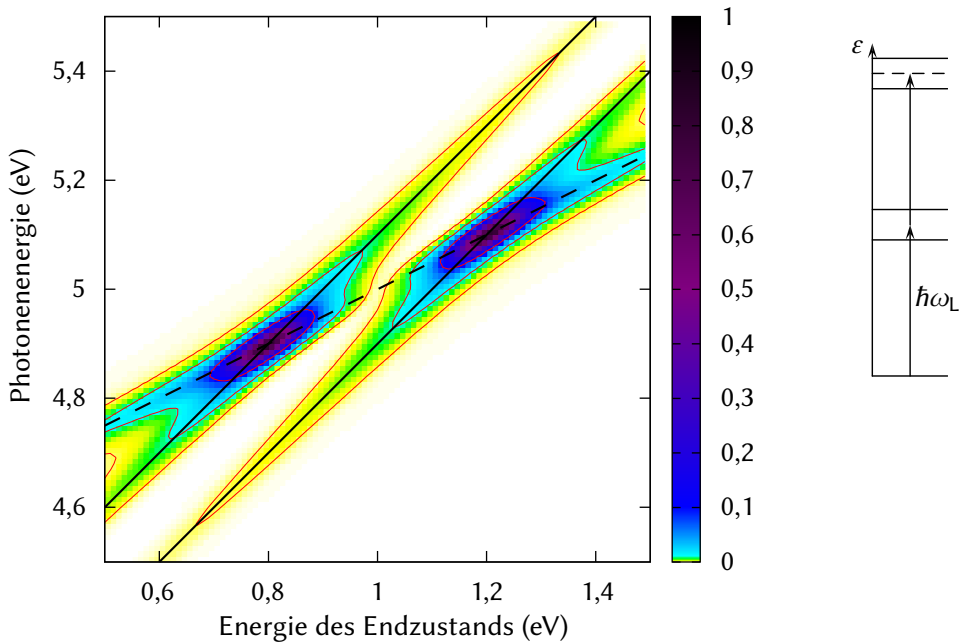


Abbildung 6.11: Konturdiagramm eines simulierten 2PPE-Signals wie in Abbildung 6.10, jedoch wird hier die Photonenenergie anstelle der Grundzustandsenergie geändert.

als auch die Abfrage erfolgt energetisch zentriert zwischen beiden Zuständen. Deutlich zu erkennen ist eine Quantenschwebung. Diese existiert nur so lange, wie die Kohärenz zwischen den Zuständen erhalten bleibt. Ohne Dephasierung geht das Signal periodisch auf null zurück.

Wenn beide Zustände nicht gleich stark angeregt werden oder die Abfrage nicht mittig zwischen beiden Zuständen erfolgt, ist die relative Amplitude der Oszillation kleiner, das heißt die Signalstärke geht nicht auf null zurück. Da Anrege- und Abfragepuls eine gewisse spektrale Breite besitzen, tragen solche Situationen ebenfalls zum Signal bei. Sie interferieren aber an den Oszillationsminima destruktiv, wodurch das Signal dort trotzdem vollständig verschwindet. Wenn die Zustände aus einem Grundzustandskontinuum angeregt werden, geht die Signalstärke auch dann nicht auf 0 zurück, wenn die Abfrage mittig zwischen den Zuständen erfolgt. Dies ist in Abbildung 6.12 gestrichelt dargestellt. Dieses Restsignal ist keine Konsequenz davon, dass in den Simulationen über mehrere

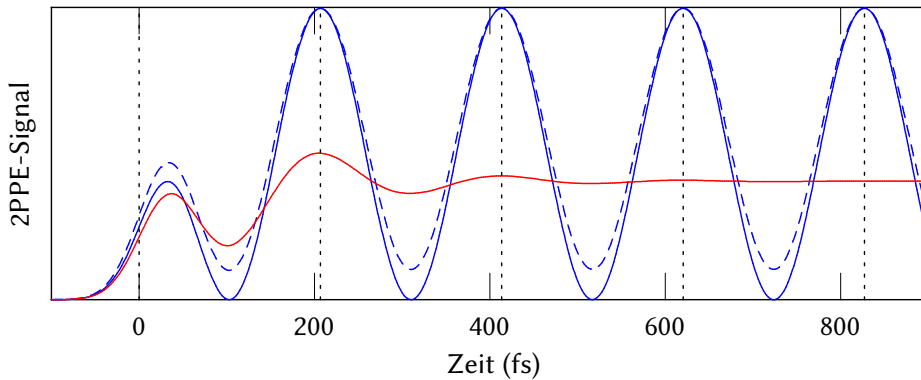


Abbildung 6.12: 2PPE-Signal eines Systems mit zwei Zwischenzuständen in Abhängigkeit von der Zeit zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die beiden Zustände liegen 0,02 eV auseinander. Die entsprechende Oszillationsperiode ist durch gepunktete Geraden gekennzeichnet. Grundzustand und Endzustand dephasieren nicht. Bei dem stark oszillierenden Graphen dephasieren auch die Zwischenzustände nicht, bei dem anderen beträgt die reine Dephasierungszeit dieser Zustände jeweils $T_2^* = 250$ fs. Der gestrichelte Graph zeigt das System ohne Dephasierungszeiten bei Anregung aus einem Grundzustandskontinuum.

Systeme mit unterschiedlichen Grundzuständen summiert wird, um das Signal für ein Grundzustandskontinuum zu ermitteln. Für den gestrichelten Graphen in Abbildung 6.12 wurde ein vollständiges, diskretisiertes Kontinuum modelliert. Ursache für die unvollständige destruktive Interferenz ist, dass unterschiedliche Ausgangsenergien für die Anregung zur Verfügung stehen.

6.2.3 Fano-Effekt in energieabhängigen Messungen

Der Fano-Effekt eines Einzelzustands macht sich hauptsächlich in energieabhängigen Messungen durch eine asymmetrische Linienform bemerkbar. Dies gilt für Absorptionsspektren und, wie im Folgenden gezeigt werden soll, ebenfalls für 2PPE-Spektren. In zeitabhängigen Spektren werden gefangene Anregungen besonders gut sichtbar.

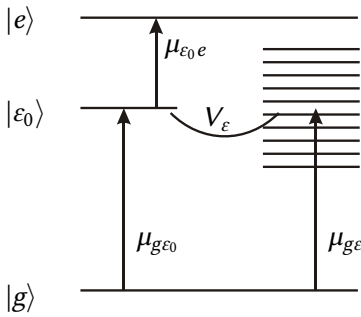


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der 2PPE an einem einfachen Fano-System.

Kontinuumsdiskretisierung

Um Kontinua als Zwischenzustände in die Simulation einzuschließen, müssen diese Kontinua diskretisiert werden. Da der Rechenaufwand überproportional mit der Anzahl der Zustände steigt, sollten gerade ausreichend viele Zustände gewählt werden, um Relikte der Diskretisierung in den Resultaten zu vermeiden. Dabei hängt es von der jeweils betrachteten Situation ab, über welchen Energiebereich sich das Kontinuum erstrecken muss und welche Zustandsdichte benötigt wird. Dies soll im Folgenden am Beispiel des typischen Fano-Systems betrachtet werden.

Im typischen Fano-System liegt ein einzelner unbesetzter Zustand resonant zu einem Kontinuum. Zustand und Kontinuum werden aus einem diskreten Grundzustand heraus angeregt. Abbildung 6.13 zeigt den 2PPE-Prozess schematisch für dieses System. Abbildung 6.14 zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation. Ein qualitativer Unterschied zwischen einer ausreichenden Diskretisierung (30 Zustände/eV) und einer ungenügenden (5 Zustände/eV) ist im linken Teil der Abbildung nicht zu erkennen. Auffällig ist, dass das Signal fast vollkommen symmetrisch ist. In der Simulation wurde der Fano-Parameter $q = 1$ gesetzt. In Absorptionsspektren führt dies zu einer deutlichen Asymmetrie, wie in Abbildung 2.12 in Abschnitt 2.4 dargestellt ist. In der Simulation ist kein Zerfall von Population oder Polarisation enthalten. Die Halbwertsdauer des Laserpulses ist wieder 50 fs.

Eine größere Asymmetrie ergibt sich, wenn zusätzlich eine Dekohärenzzeit von 50 fs für Grundzustand und Kontinuum angenommen wird, wie dies im rechten Teil der Abbildung 6.14 getan wurde. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, da der Fano-Effekt auf die Kohärenz angewiesen ist. Es

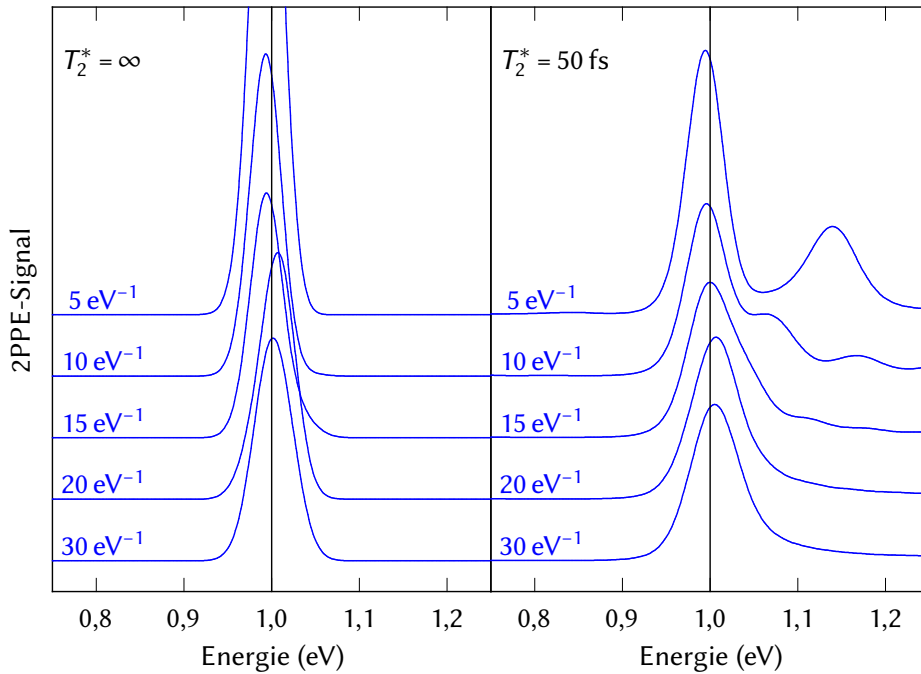


Abbildung 6.14: Auswirkung unzureichender Zustandsdichte auf das 2PPE-Signal der typischen Fano-Situation. Die jeweilige Zustandsdichte ist bei den Graphen angegeben. Anregung und Abfrage erfolgen zeitgleich.

erklärt sich aber dadurch, dass die Dekohärenz dafür sorgt, dass ein größerer Bereich des Kontinuums angeregt wird, wie aus den Betrachtungen in Abschnitt 6.2.2 hervorgeht. Die unzureichende Diskretisierung des Kontinuums führt zu Oszillationen im Energiespektrum.

Der Fano-Parameter q hängt von der Zustandsdichte des diskretisierten Kontinuums ab. Wird die Dichte des Kontinuums verringert, ohne andere Parameter zu ändern, verringert sich die Asymmetrie der Linien. Dies haben Bar-Ad u. a. [169] auch experimentell nachgewiesen.

Auch wenn das Energieintervall, über das sich das Kontinuum erstreckt, zu klein ist, ergeben sich Fehler in der Simulation. Abbildung 6.15 zeigt das gleiche System wie in Abbildung 6.14 mit 50 fs Dephasierungszeit für unterschiedlich weit ausgedehnte Kontinua. Man kann die Kontinuumsränder deutlich in den

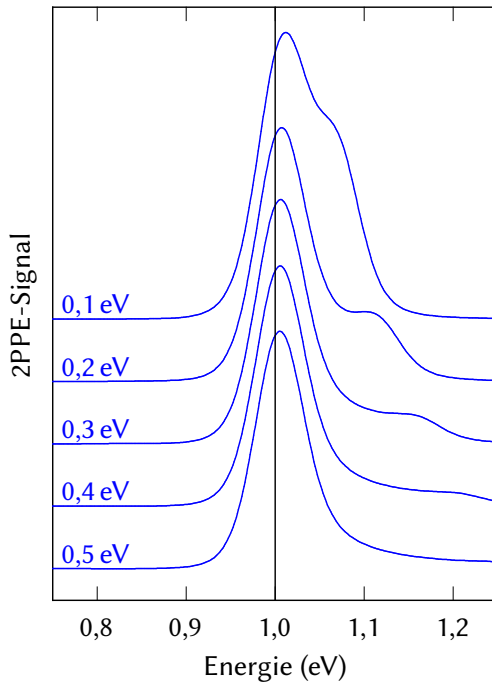


Abbildung 6.15: Auswirkung unzureichender Kontinuumsausdehnung auf das 2PPE-Signal. Betrachtet wird das gleiche System wie in Abbildung 6.14 mit $T_2^* = 50$ fs. Das Kontinuum erstreckt sich um den Zwischenzustand jeweils über ein Energieintervall, dessen Länge an der Kurve angegeben ist. Die Intervallgrenze ist im Spektrum deutlich zu sehen.

Spektren erkennen. Deswegen muss sich das Kontinuum über einen Bereich erstrecken, der größer ist als der des simulierten Energiespektrums.

Einzelne Resonanz

In Abbildung 6.16 wird das Spektrum eines Systems ohne Kontinuum mit dem obigen Fano-System verglichen. Die Asymmetrie im Signal der Fano-Situation zu beiden Seiten der Resonanz ist deutlich zu erkennen. Dass das Signal entlang der Diagonalen im Fall des Fano-Systems größer ist, liegt daran, dass dieser Übergang durch das Kontinuum unbesetzter Zustände stets resonant stattfindet. Im System ohne Kontinuum ist dies nicht der Fall. In dieser Art aufgetragene Spektren ähneln den Fano-Signaturen in zweidimensionaler Fourier-Transformations-Spektroskopie [170, 171]. Bei einer Anregung aus einem Zustandskontinuum heraus wird die Asymmetrie der Fano-Situation besonders deutlich. Dieses Signal ist im unteren Bereich der Abbildung dargestellt.

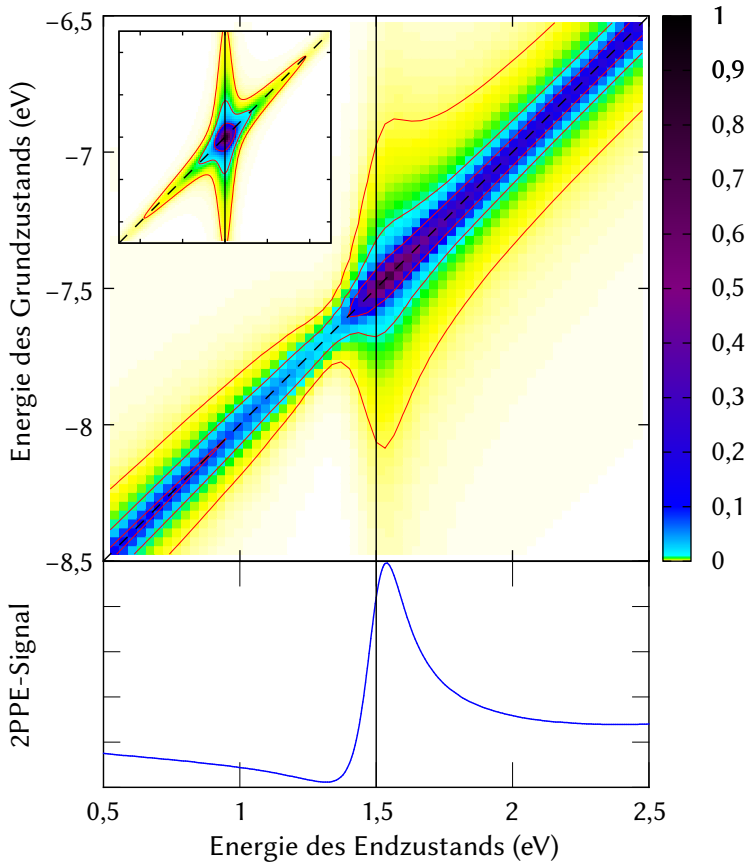


Abbildung 6.16: Konturdiagramm des 2PPE-Signals eines einfachen Fano-systems. Das eingefügte $1\text{ eV} \times 1\text{ eV}$ große Konturdiagramm zeigt das Signal eines einzelnen Zustands ohne Kontinuum. Die Farbskala, welche die Signalstärke angibt, ist für beide Konturdiagramme einzeln normiert. Isolinien sind bei 0,001, 0,01 und 0,1 eingezeichnet. Entlang der vertikalen Achse wird die Grundzustandsenergie variiert, entlang der horizontalen Achse die Energie des Endzustands. Die Photonenenergie $\hbar\omega_L$ des Laserpulses bleibt konstant. Die senkrechte Linie markiert die Energie $\hbar\omega_L$ über dem unbesetzten Zustand. Im unteren Bereich ist das Signal gezeigt, das sich für ein solches System ergibt, wenn es aus einem Grundzustandskontinuum heraus angeregt wird. Es wurde $q = 1$ und eine Kopplung von $\Gamma = 0,2\text{ eV}$ gewählt.

Rydbergserie

Bei den Bildpotentialresonanzen auf Al(100) liegt eine ganze Rydbergserie von Zuständen resonant zu einem Kontinuum. Zusätzlich werden die Resonanzen aus einem Kontinuum heraus angeregt. Für große Quantenzahlen n von Bildpotentialzuständen und schwach gebundenen Resonanzen steigt die Lebensdauer proportional zu n^3 . Es ist daher sinnvoll, die Kopplung der Zustände an das Kontinuum in ähnlichem Maße sinken zu lassen. Für die Simulationen, die in Abbildung 6.17 gezeigt sind, wurde angenommen, dass die Kopplungsstärke Γ_n eines Zustands an das Kontinuum proportional zum Abstand $\Delta\epsilon_{n,n+1}$ zum jeweils nächsthöheren Zustand ist. Die Betragsquadrate der Dipolmatrixelemente zwischen Grundzustand, Bildpotentialzuständen und Endzustand wurden ebenso mit dieser Proportionalität gewählt. Die Kontinuumsdichte wurde energieunabhängig angenommen.

Für die Simulationen im zweiten Teil der Abbildung wurden alle Matrixelemente für Kontinuumszustände auf null gesetzt. Dadurch werden nur die Zustände der Rydbergserie angeregt und es tritt kein Fano-Effekt auf ($q \rightarrow \infty$). Es sind die simulierten 2PPE-Signale für drei unterschiedliche Kopplungen gezeigt. Mit zunehmender Kopplung werden die höheren Bildpotentialzustände stärker betont. Insbesondere wird durch die Kopplung die kohärente Anregung der konvergierenden Rydbergserie für große n sichtbar, die ganz ohne Kopplung kaum zu sehen ist. Dies erzeugt bereits eine Schulter oberhalb der Vakuumenergie in den Spektren. Die spektrale Ausdehnung der Kreuzkorrelation der Laserpulse verhindert die Auflösung der Resonanzen mit $n > 3$. Dies ist gut an der Kurve ohne Kontinuum zu sehen, bei der die Zustände unendlich scharf sind.

Dass die erste Bildpotentialresonanz hier auch bei starker Kopplung wesentlich deutlicher erscheint als in der Zustandsdichte (Abbildung 6.5), liegt an dem Übergangsmatrixelement, welches für diese Resonanz deutlich günstiger ist als für alle anderen und sowohl in die Anregung als auch in die Emission eingeht. Die angenommene Skalierung der Matrixelemente ist eine Extrapolation des Verhaltens für große n . Für kleine n wird es Abweichungen davon geben. Besonders betroffen ist die erste Bildpotentialresonanz, die sehr stark an die Kontinuumszustände koppelt. Dadurch ähnelt sie stärker den Volumenzuständen. Da die Matrixelemente der Volumenzustände normalerweise sehr klein sind, kann vermutet werden, dass das Matrixelement des ersten Bildpotentialzustands kleiner ist als angenommen. Ebenfalls wegen der Matrixelemente ist die Verschiebung der Zustände durch die Kopplung im Spektrum nicht zu sehen.

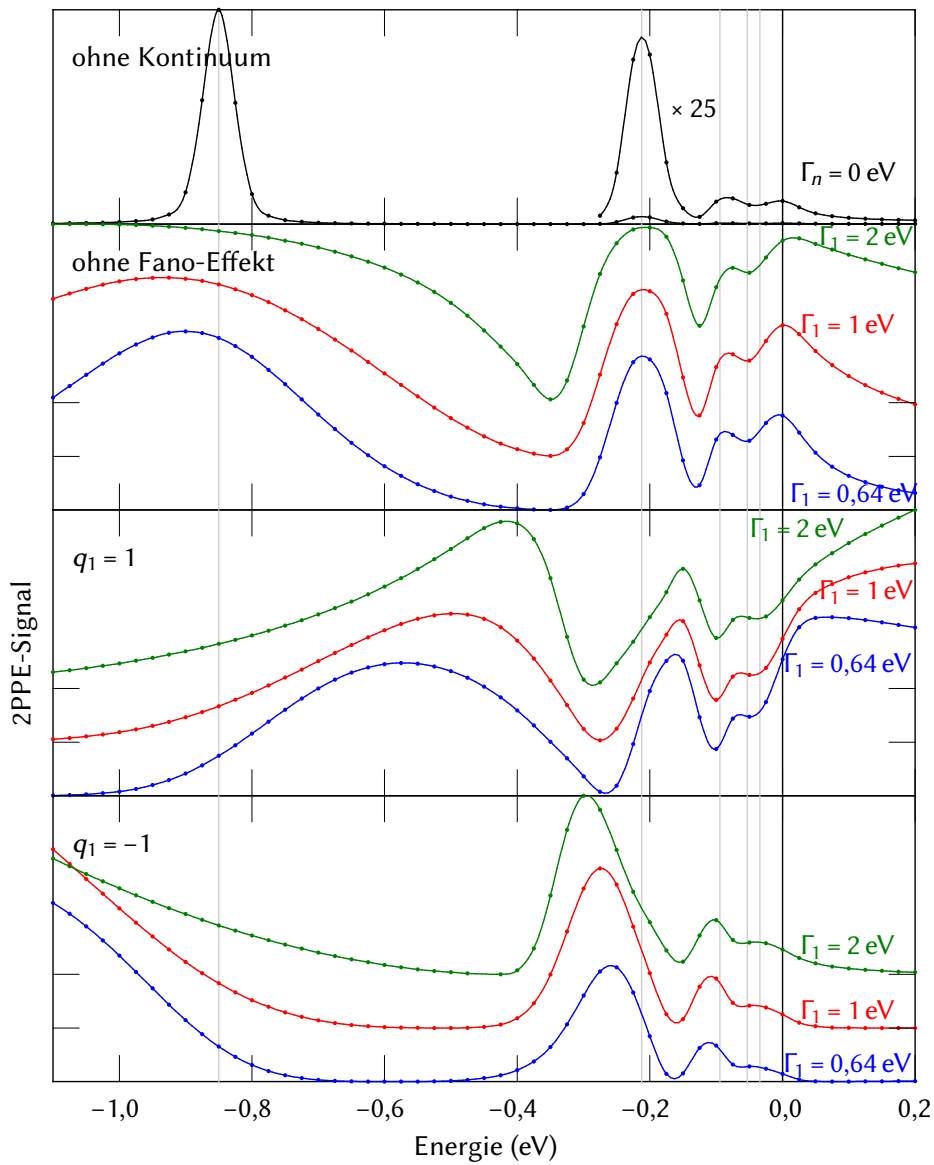


Abbildung 6.17: Simuliertes 2PPE-Signal von Bildpotentialresonanzen, die aus einem Kontinuum heraus angeregt werden. Graue senkrechte Linien zeigen die Energien einiger Zustände.

Die unteren beiden Teile der Abbildung zeigen dieselben Systeme mit Fano-Effekt. Dieser ist mit $|q_1| = 1$ für den ersten Zustand sehr stark und maximal asymmetrisch gewählt. Das heißt, dass Kontinuumszustände und der erste der diskreten Zustände ($n = 1$) das Ergebnis gleichermaßen beeinflussen. Der Fano-Parameter

$$q_n = \frac{1}{\pi V g_0} \frac{\mu_n}{\mu_K} \quad (6.16)$$

hängt vom Verhältnis der Matrixelemente μ_n der Zustände und μ_K des Kontinuums ab. Die Übergangsmatrixelemente ins Kontinuum werden energieunabhängig angenommen. Daher skaliert q wie die Matrixelemente der Zustände $q_n \propto \mu_n \propto \sqrt{\Delta \varepsilon_{n,n+1}}$. Für $n \rightarrow \infty$ gilt also $q \rightarrow 0$. Der Fano-Parameter q kann sowohl positiv als auch negativ sein. Bei der Spektroskopie von Zustandsserien, die in Resonanz zu einem weiteren, sehr breiten Zustand liegen, ist sogar ein Vorzeichenwechsel von q in der Nähe des Maximums der breiten Resonanz zu beobachten [12].

Bei positivem Fano-Parameter q werden in Abbildung 6.17 alle Resonanzen zu höheren Energien verschoben, bei negativem q zu niedrigeren. Diese Verschiebung fällt umso stärker aus, desto größer der Abstand zur nächsten Resonanz in der entsprechenden Richtung ist. Am deutlichsten ist der Einfluss aber auf den Energiebereich um die Vakuumenergie. Ein positiver Fano-Parameter sorgt dafür, dass die kohärente Anregung dort noch stärker sichtbar wird und sich sogar zu einem breiten Plateau oberhalb der Vakuumenergie verschiebt. Hier zeigt sich die aus Abbildung 6.16 bekannte Asymmetrie zwischen Energien ober- und unterhalb der Zustände. Ein negativer Fano-Parameter wirkt in die andere Richtung. Die Resonanzen werden zu niedrigeren Energien verschoben und das Signal an der Vakuumkante unterdrückt.

6.2.4 Fano-Effekt in zeitabhängigen Messungen

Bei zeitabhängigen Messungen treffen Anrege- und Abfragepuls nicht gleichzeitig auf die Probe. Für die Simulation werden daher, im Gegensatz zu Abschnitt 6.2.3, zwei Pulse benötigt. Die Zeitdifferenz zwischen beiden Pulsen wird variiert.

Kontinuumsdiskretisierung

Auch für zeitabhängige Simulationen kommt es auf die Diskretisierung des Kontinuums an. Abbildung 6.18 zeigt links die Veränderungen im simulierten Signal

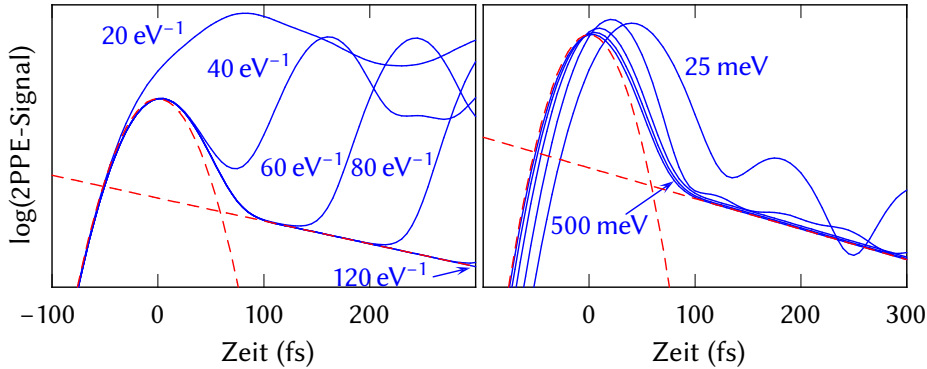


Abbildung 6.18: Einfluss unzureichender Kontinua auf das simulierte zeitabhängige 2PPE-Signal einer einzelnen Resonanz. Die linke Graphik zeigt Simulationen, die mit verschiedenen Kontinuumsdichten im Abstand von 20 Zuständen/eV durchgeführt wurden. Die Poincaré-Wiederkehr bei unzureichender Zustandsdichte ist deutlich zu sehen. Die rechte Graphik zeigt Simulationen mit Kontinua ausreichender Dichte (120 Zustände/eV), die sich über verschieden breite Energieintervalle erstrecken. Gezeigt sind Simulationen mit Kontinua über Intervalle von 25, 50, 100, 200 und 500 meV. Gestrichelt sind die Einhüllende der Kreuzkorrelation der Pulse und der erwartete exponentielle Zerfall eingezeichnet.

bei unzureichender Kontinuumsdichte. Das betrachtete System entspricht wieder dem in Abbildung 6.13 dargestellten einfachen Fano-System. Deutlich zu erkennen ist eine Poincaré-Wiederkehr, die mit zunehmender Zustandsdichte immer später auftritt. Die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen, für welche die Simulation gültige Ergebnisse liefert, steigt entsprechend linear mit der Zustandsdichte. Dies bedeutet, dass Simulationen mit Kontinuum um so aufwändiger werden, je größer die Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls ist.

Die Effekte einer unzureichenden Kontinuumsausdehnung sind im rechten Teil der Abbildung 6.18 gezeigt. Bei einem einfachen Fano-System reicht bereits ein sehr schmales Intervall für das Kontinuum aus, damit sich das richtige Verhalten für das System ergibt. Für energieabhängige Simulationen ist das Energieintervall ausschlaggebend, über das sich das Kontinuum erstreckt. Bei zeitabhängigen Simulationen hingegen ist die Dichte des diskretisierten Kontinuums wichtiger. Besonders aufwändig sind also Simulationen, die einen Zeitversatz

zwischen den Pulsen enthalten und sich über einen größeren Energiebereich erstrecken.

Gefangene Anregungen

In zeitabhängigen 2PPE-Messungen macht sich die Interferenz zwischen mehreren an dasselbe Kontinuum koppelnden Zuständen dadurch bemerkbar, dass sich die Oszillationsfrequenz der Quantenschwebung ändert (Abbildung 6.19). Dies ist eine Folge davon, dass sich die Energien der Resonanzen verschieben. Bei zwei gleich stark koppelnden Zuständen verschwindet die Oszillation ab einer kritischen Kopplung ganz. Im überkritischen Fall werden dann zwei unterschiedliche Zerfallskonstanten sichtbar. Damit verhält sich die zeitabhängige Messung so, wie nach den energetischen Betrachtungen in Abschnitt 6.1 zu erwarten war. Besonders gut sichtbar wird dies in den Darstellungen in Abbildung 6.20. Im überkritischen Fall ist dort auch zu sehen, dass der kurzlebige Anteil der Resonanz eine deutlich größere spektrale Breite besitzt als der langlebige. Ohne Zeitversatz sind dort die beiden ursprünglichen Zustände an den ursprünglichen Positionen zu erkennen. Erst wenn die Pulse nicht mehr überlappen, wird die einzelne Resonanz sichtbar. An den Seiten der Spektren sind leichte Artefakte zu sehen, die daher rühren die Liouville-von-Neumann-Gleichung über ein etwas zu knappes Zeitintervall integriert wurde, sodass die Laser-Pulse an den Grenzen abgeschnitten wurde.

Die Veränderung des 2PPE-Signals mit zunehmendem Zeitversatz zwischen den Pulsen ist in Abbildungen 6.21 und 6.22 für ganze Rydbergserien von Bildpotentialresonanzen gezeigt. Obwohl für $\Gamma_1 = 2$ alle Resonanzen außer der ersten gefangen sind, kommt es weiterhin zu Quantenschwebungen. Dies ist auch verständlich, da weiterhin mehrere separierte Resonanzen existieren.

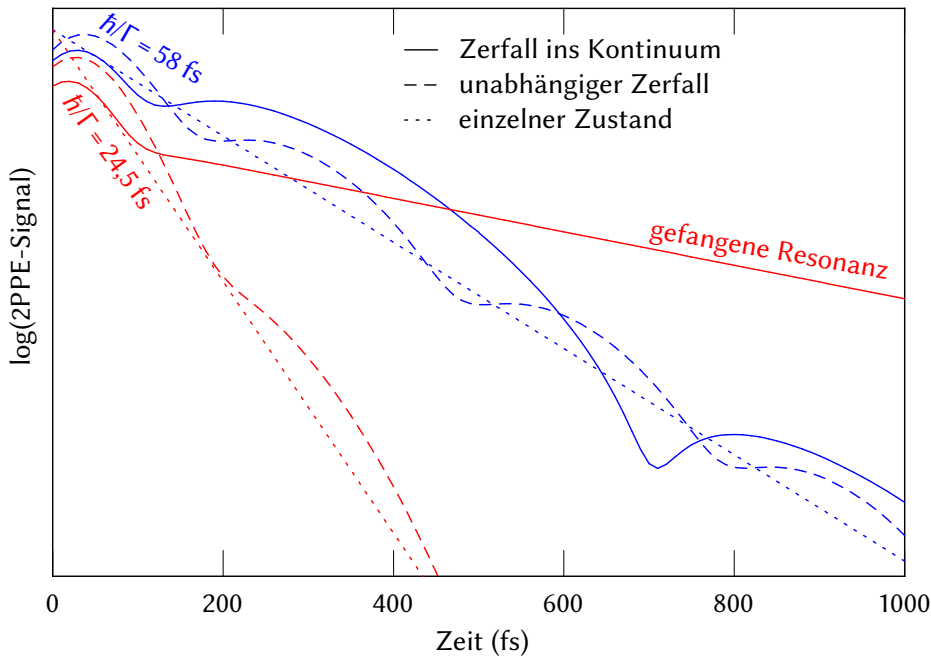


Abbildung 6.19: Zeitabhängiges 2PPE-Signal eines Systems mit zwei Zwischenzuständen. Die durchgezogenen Kurven ergeben sich für zwei Zustände, die an dasselbe Kontinuum koppeln, die gestrichelten wurden mit phänomenologischen Zerfallskonstanten gerechnet. Gezeigt sind ein Fall mit unterkritischer Kopplung ($\hbar/\Gamma = 58$ fs) und einer mit überkritischer Kopplung ($\hbar/\Gamma = 24,5$ fs). Der Abstand zwischen beiden Zuständen beträgt 13,433 meV. Gepunktet sind exponentielle Zerfälle einzelner Zustände der entsprechenden Lebensdauern eingezeichnet. Anregung und Abfrage erfolgen mittig zwischen den Zuständen. Es wurde $T_{2,g}^* = 1$ fs gewählt. Die Simulation zeigt, dass der Zerfall über ein gemeinsames Kontinuum im unterkritischen Fall die Oszillationsfrequenz der Quantenschwebung verlangsamt. Im überkritischen Fall entsteht eine gefangene Resonanz.

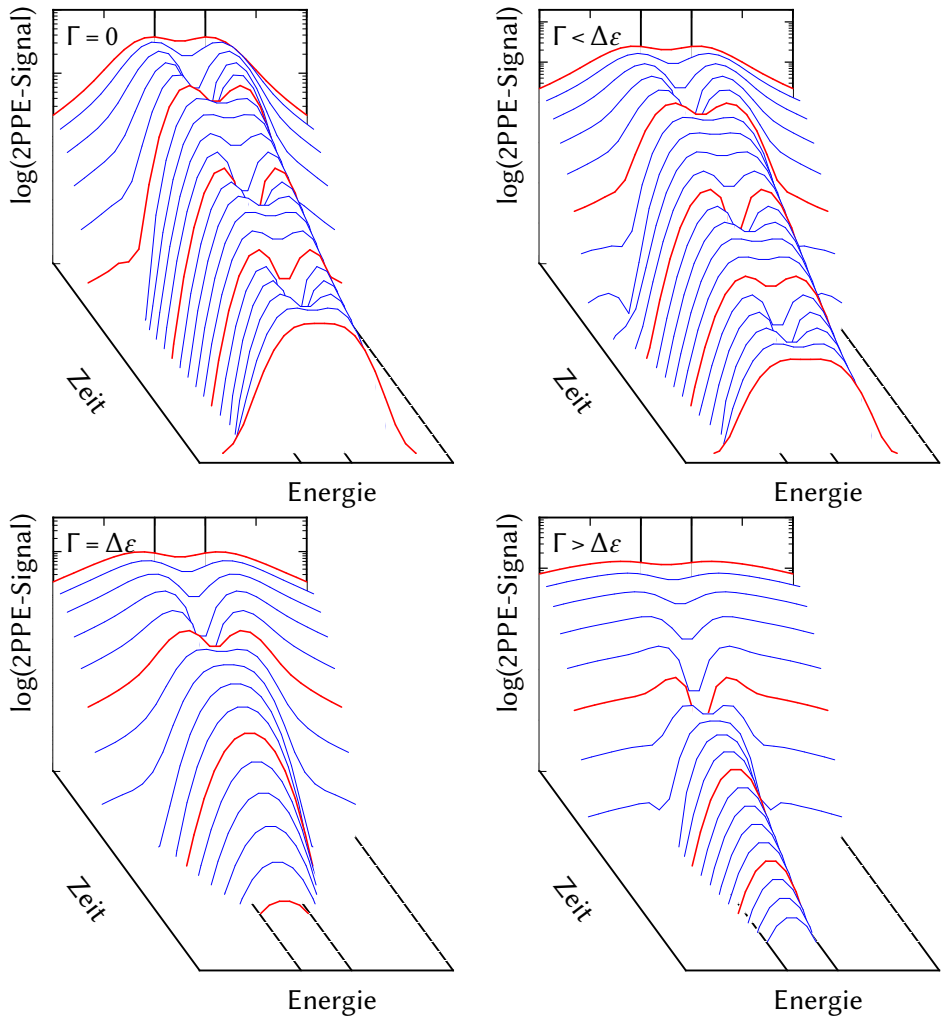


Abbildung 6.20: 2PPE-Signal zweier unbesetzter Zustände für unterschiedliche Kopplungen und Zeitdifferenzen zwischen den Pulsen. In der Abbildung oben links besitzen die Zustände nur eine phänomenologische Zerfallskonstante. In den anderen Abbildungen koppeln sie zusätzlich unterschiedlich stark an ein Kontinuum. Oben rechts ist die Kopplung unterkritisch, unten links kritisch und unten rechts überkritisch. Das 2PPE-Signal ist logarithmisch aufgetragen. Die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen unterscheidet sich in den einzelnen Spektren entlang der Zeitachse um jeweils $\Delta t = (\Delta\epsilon)^{-1}$.

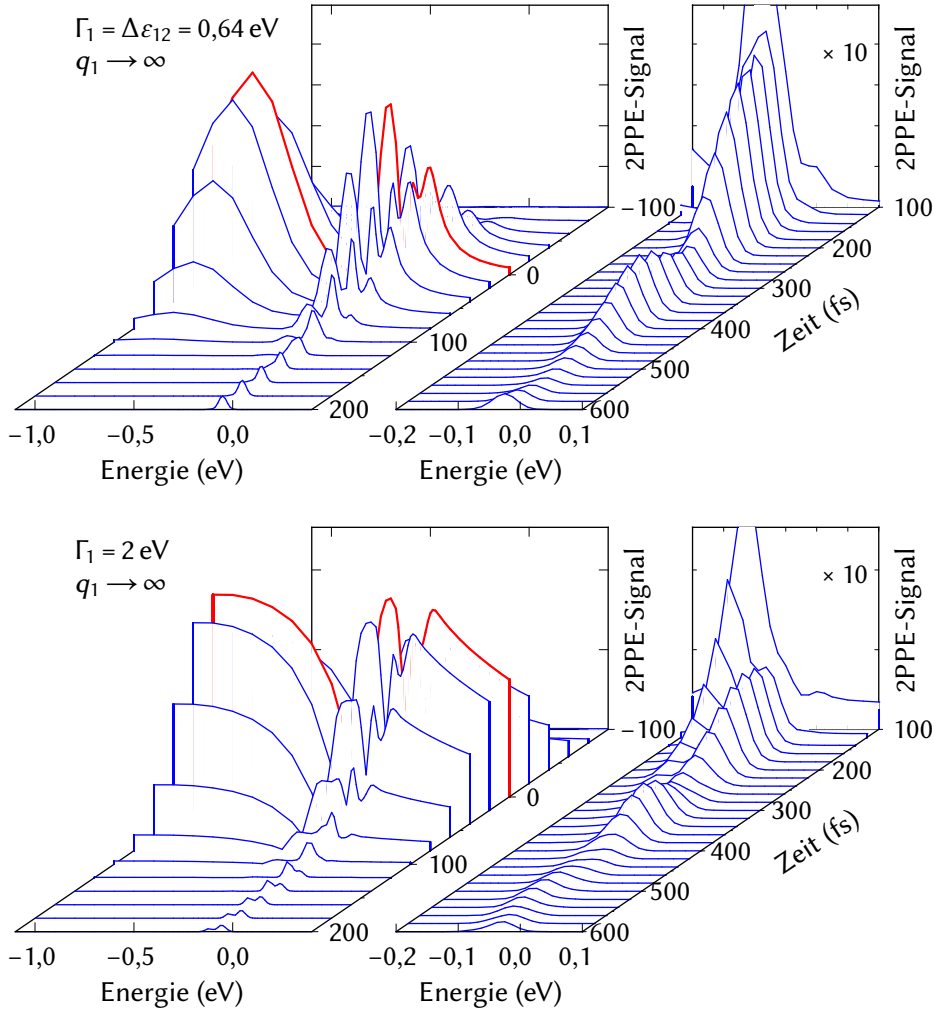


Abbildung 6.21: Zeitabhängiges 2PPE-Signal einer vollständigen Rydbergserie in Resonanz zu einem Kontinuum für unterschiedliche Kopplungen ohne Fano-Effekt. Die Kopplungen Γ_n und Matrixelemente $|\mu_n|^2$ skalieren wie die Abstände zum jeweils nächsthöheren Zustand.

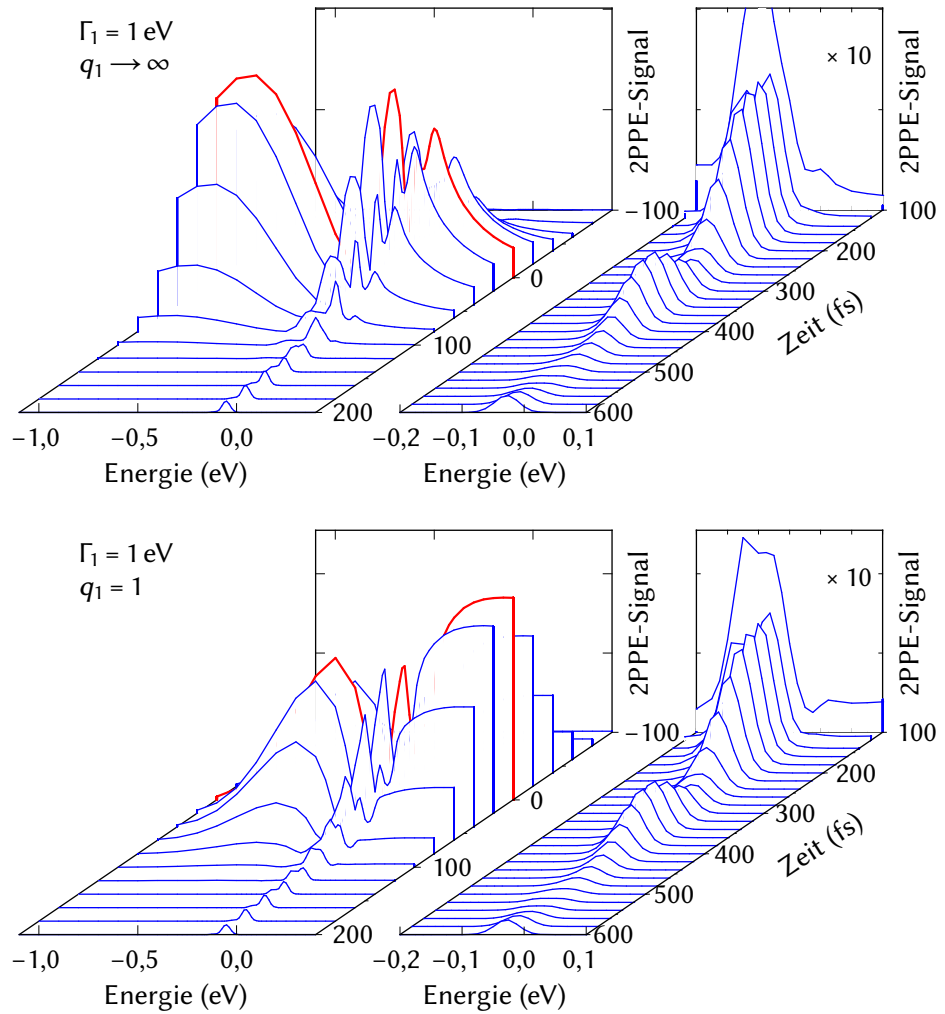


Abbildung 6.22: Zeitabhängiges 2PPE-Signal einer vollständigen Rydbergserie in Resonanz zu einem Kontinuum ohne und mit Fano-Effekt. Die Kopplungen Γ_n und Matrixelemente $|\mu_n|^2$ skalieren wie die Abstände zum jeweils nächsthöheren Zustand und sind in beiden Fällen gleich. In der Abbildung unten ist der Fano-Parameter für den ersten Zustand $q_1 = 1$.

6.3 Modellpotential

In den Simulationen der Zweiphotonen-Photoemission und den Matrixdiagonalisierungen wird die genaue Form des Potentials an der Metalloberfläche ignoriert. Modellpotentiale bilden eine geeignete Möglichkeit, Oberflächenzustandsdichten in Abhängigkeit von der Form des Bildpotentials zu betrachten und damit Vorhersagen für die Position der Zustände zu liefern.

Dazu wurde das von Chulkov und Mitarbeitern vorgeschlagene Modellpotential genutzt [68]. Dieses hat sich für die Modellierung von Bildpotentialzuständen als sehr erfolgreich erwiesen [54]. Das Potential verbindet ein kosinusförmiges Pseudopotential im Metall stetig und stetig differenzierbar mit dem Bildpotential (Abbildung 2.10). Die Periodizität des Potentials im Metall ist durch den Netzebenenabstand a senkrecht zur Oberfläche gegeben. Die letzte $5/8$ -Kosinusschwingung bis zum Punkt

$$z_1 = \frac{5\pi}{4\beta} \quad (6.17)$$

an der Oberfläche wird gesondert behandelt. Es folgt ein exponentielles Stück bis zur Bildpotentialebene z_B , woran sich ein Potential anschließt, das sich exponentiell dem Bildpotential nähert. Das Potential wird damit in vier Abschnitten beschrieben

$$V_1(z) = -A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right), \quad z < D, \quad (6.18a)$$

$$V_2(z) = -A_{20} + A_2 \cos(\beta(z - D)), \quad D < z < z_1, \quad (6.18b)$$

$$V_3(z) = -A_3 e^{-\alpha(z - z_1)}, \quad z_1 < z < z_B, \quad (6.18c)$$

$$V_4(z) = \frac{e^{-\lambda(z - z_B)} - 1}{4(z - z_B)}, \quad z_B < z. \quad (6.18d)$$

Die Vorzeichen wurden hier im Gegensatz zum Original so gewählt, dass alle Konstanten positiv sind. Das Potential ist so definiert, dass die Vakuumenergie $\varepsilon_{\text{vak}} = 0$ ist. Die Bedingung, dass die Übergänge stetig und stetig differenzierbar sein sollen, macht die meisten Variablen voneinander abhängig und legt $D = na$ ($n \in \mathbb{N}$) fest. Im Folgenden wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit $D = 0$ gewählt. Damit liegt die letzte Atomlage an der Oberfläche bei $z = 0$. Abbildung 6.23 illustriert das Potential. Es verbleiben vier unabhängige Parameter. Diese

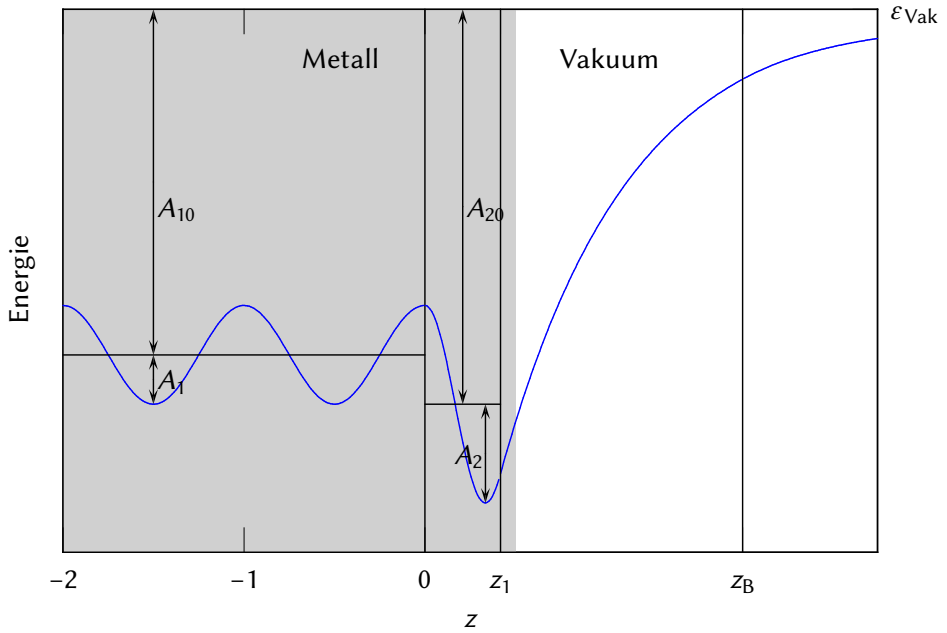


Abbildung 6.23: Parameter des von Chulkov u. a. entworfenen Modellpotentials im Überblick.

können als A_{10} , A_1 , A_2 und β gewählt werden. Dann gilt

$$\begin{aligned} A_{20} &= -A_1 + A_{10} + A_2, & A_3 &= \frac{A_2}{\sqrt{2}} + A_{20}, \\ \alpha &= \frac{A_2 \beta}{A_3 \sqrt{2}}, & \lambda &= 2\alpha, & z_B &= z_1 - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\alpha}{2A_3}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

6.3.1 Programm

Für das Modellpotential wird die Schrödingergleichung numerisch gelöst. Dazu wurde ein Programm von Berthold und Rebentrost [44, 114] verwendet. Das Programm nutzt das Numerow-Verfahren [z.B. 172], um die eindimensionale Schrödingergleichung numerisch zu lösen.

6.3.2 Zustandsdichten

Die Wellenfunktionen werden auf die Einheitszelle des Volumenpotentials normiert. Dies führt dazu, dass die Amplituden der Wellenfunktionen vor der Oberfläche schwanken. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktionen vor der Oberfläche, also das Integral über diesen Teil des Betragsquadrates der Wellenfunktion, ist damit nicht normiert. Sie ist aber proportional zum Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten vor der Oberfläche und im Metall. Das Energiespektrum dieses Integrals zeigt daher die Energieabhängigkeit der Oberflächenzustandsdichte.

Da die Bildpotentialresonanzen schwerpunktmäßig im Vakuum liegen, und dieser Schwerpunkt mit zunehmender Hauptquantenzahl n von der Oberfläche wegrückt, ist die genaue Position der Metall-Vakuum-Grenze, ab der integriert wird, nicht wichtig. Weil die Wellenfunktionen im Metall normiert sind, könnte auch ein Teil des Metallvolumens im Integral eingeschlossen werden, ohne das Ergebnis zu verfälschen. Dieses Vorgehen zur Berechnung der Oberflächenzustandsdichte ist analog zu Rohleder u. a. [173].

Die Betragsquadrate der Wellenfunktionen für Aluminium sind in den Abbildungen 6.24 und 6.25 dargestellt. Mit den Resonanzen ist eine Phasenverschiebung verbunden, die deutlich zu sehen ist. Die eingezeichnete Grenze zwischen Metall und Vakuum wurde so gewählt, dass die Wellenfunktionen der Resonanzenergien dort einen Knotenpunkt besitzen.

Abbildungen 6.26 und 6.27 zeigen die Oberflächenbandstrukturen für verschiedene Metalloberflächen, bei denen Bildpotentialresonanzen existieren. Bei der (111)-Oberfläche von Silber liegt der erste Bildpotentialzustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt noch in der Bandlücke, bei Au(111), Al(100) und Al(111) liegen alle Bildpotentialzustände oberhalb der Bandlücke. An der Bandlückenunterkante liegt jeweils der mit S gekennzeichnete Shockley-Zustand. Die Oberflächenbandstruktur von Al(111) weist einige zusätzliche Oberflächenresonanzen auf, die sich nicht aus dem Bildpotential ergeben.

Neben den Bandstrukturen ist die berechnete Zustandsdichte am $\bar{\Gamma}$ -Punkt für die jeweilige Oberfläche gezeigt. Diese wurde mit den von Chulkov u. a. [54] angegebenen Parametern berechnet. Deutlich zu erkennen ist, dass Metalloberflächen mit einer kleinen, tief liegenden Bandlücke schwächer ausgeprägte Resonanzen aufweisen als solche mit großer Bandlücke in der Nähe der Resonanzen. Die Resonanzen der Silberoberfläche sind noch sehr gut separiert, zeigen also nur einen geringen Resonanzcharakter. Sie unterscheiden sich in

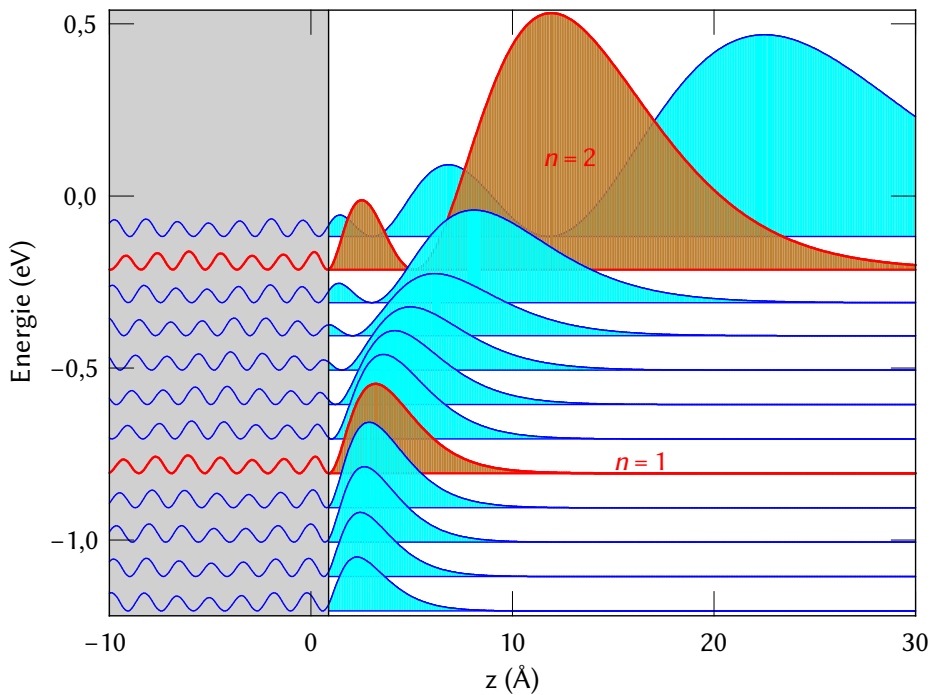


Abbildung 6.24: Betragsquadrat der Wellenfunktionen an der (100)-Oberfläche von Aluminium. Deutlich zu sehen sind die Phasenverschiebungen in der Wellenfunktion, während die Resonanzen überschritten werden.

ihren Eigenschaften daher kaum von Bildpotentialzuständen in der Bandlücke [16]. Dagegen weisen beide Aluminiumoberflächen sehr breite Resonanzen auf. Die Breite der Resonanzen lässt auf eine starke Kopplung an die Zustände im Metallvolumen schließen.

6.3.3 Parameteroptimierung

Das verwendete Modellpotential besitzt neben dem Netzebenenabstand a vier unabhängige Parameter, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts auf Seite 123 erläutert wurde. Zwei dieser Parameter, A_{10} und A_1 , können durch die Lage und Größe der Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt festgelegt werden. Die Energie der Bandlücke ist experimentell bekannt [32, 176]. Sie liegt zwischen 1,15 eV und 2,83 eV unter

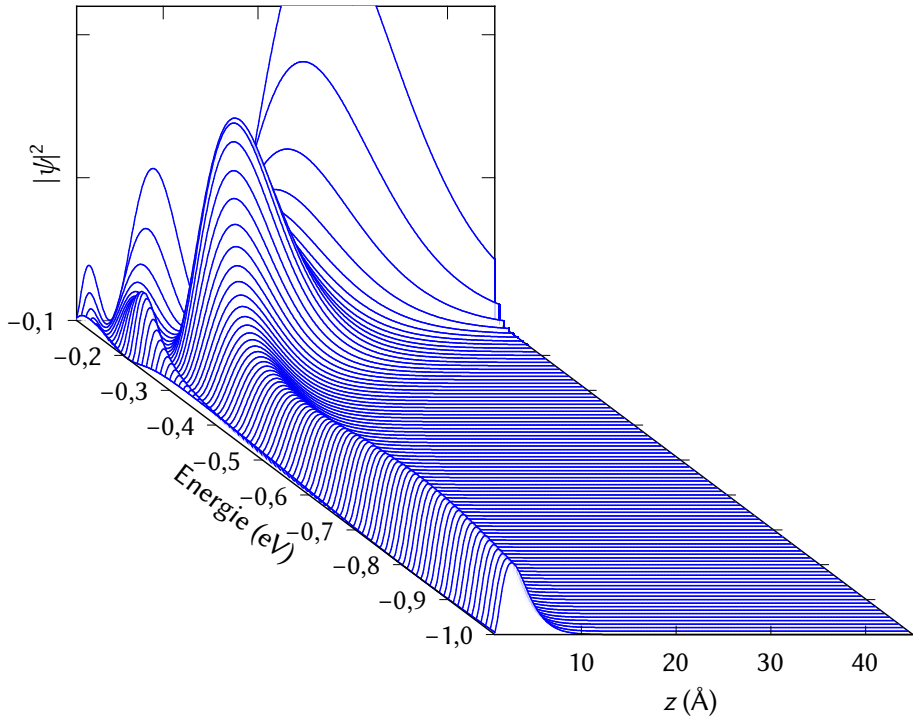


Abbildung 6.25: Betragsquadrat der Wellenfunktionen vor der (100)-Oberfläche von Aluminium.

der Fermi-Energie. Für die Al(100)-Oberfläche ergibt sich damit $A_{10} = 15,690$ eV und $A_1 = 1,68$ eV. Die beiden verbleibenden Parameter müssen durch Oberflächenzustände festgelegt werden. Da der Shockley-Zustand ebenfalls aus Photoemissionsexperimenten bekannt ist [32, 153, 154], kann ein weiterer Parameter, A_2 oder β , in Abhängigkeit vom jeweils anderen festgelegt werden. Der Netzebenenabstand senkrecht zu einer (100)-Oberfläche eines fcc-Gitters ist die halbe Gitterkonstante. Bei der (100)-Oberfläche von Aluminium ist a etwa $2,0$ Å.

Da für Aluminium noch keine experimentellen Daten zur Lage der Bildpotentialzustände existierten, verwendeten Chulkov u. a. [54] theoretische Vorhersagen für den ersten Bildpotentialzustand, um den letzten Parameter festzulegen. Mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten können die Parameter neu bestimmt werden.

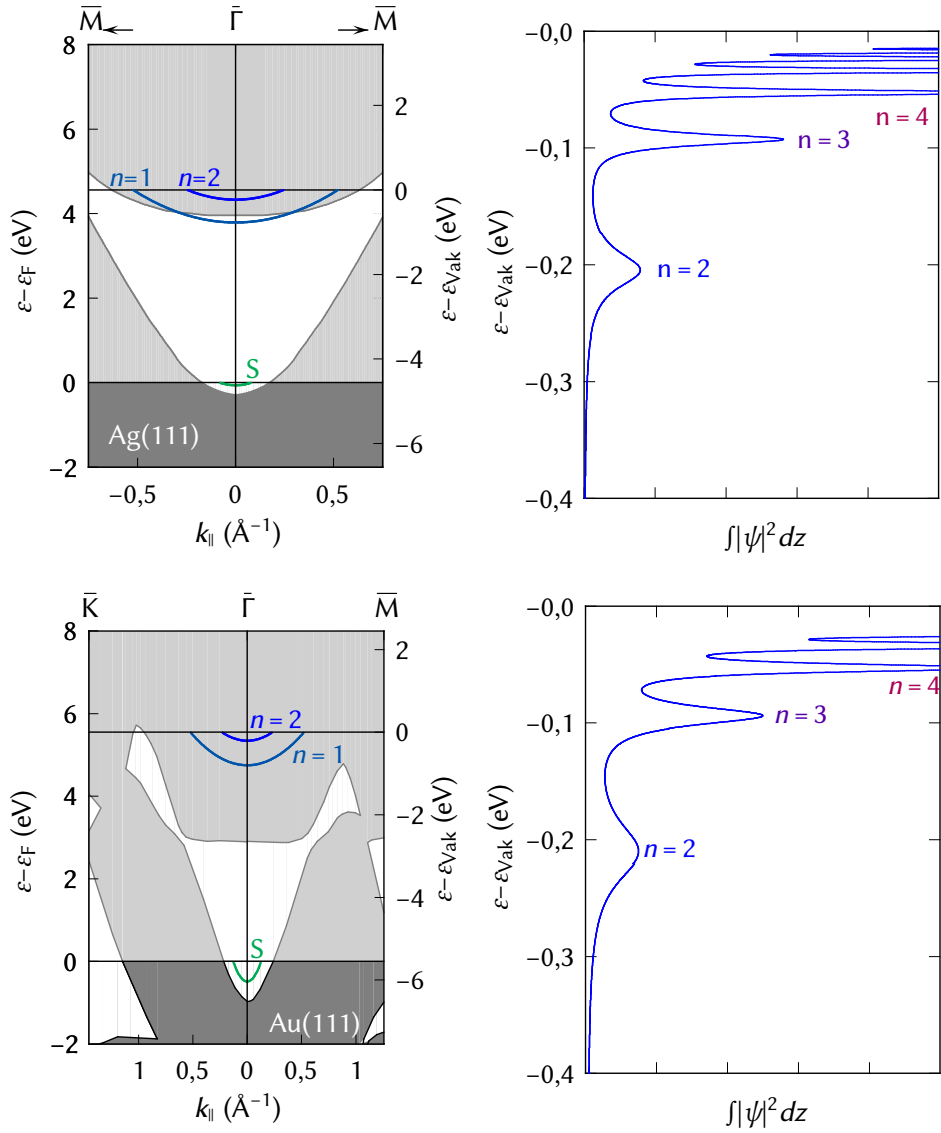


Abbildung 6.26: Oberflächenbandstrukturen von Ag(111) [174] (oben) und Au(111) [175] (unten) und berechnete Zustandsdichten am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

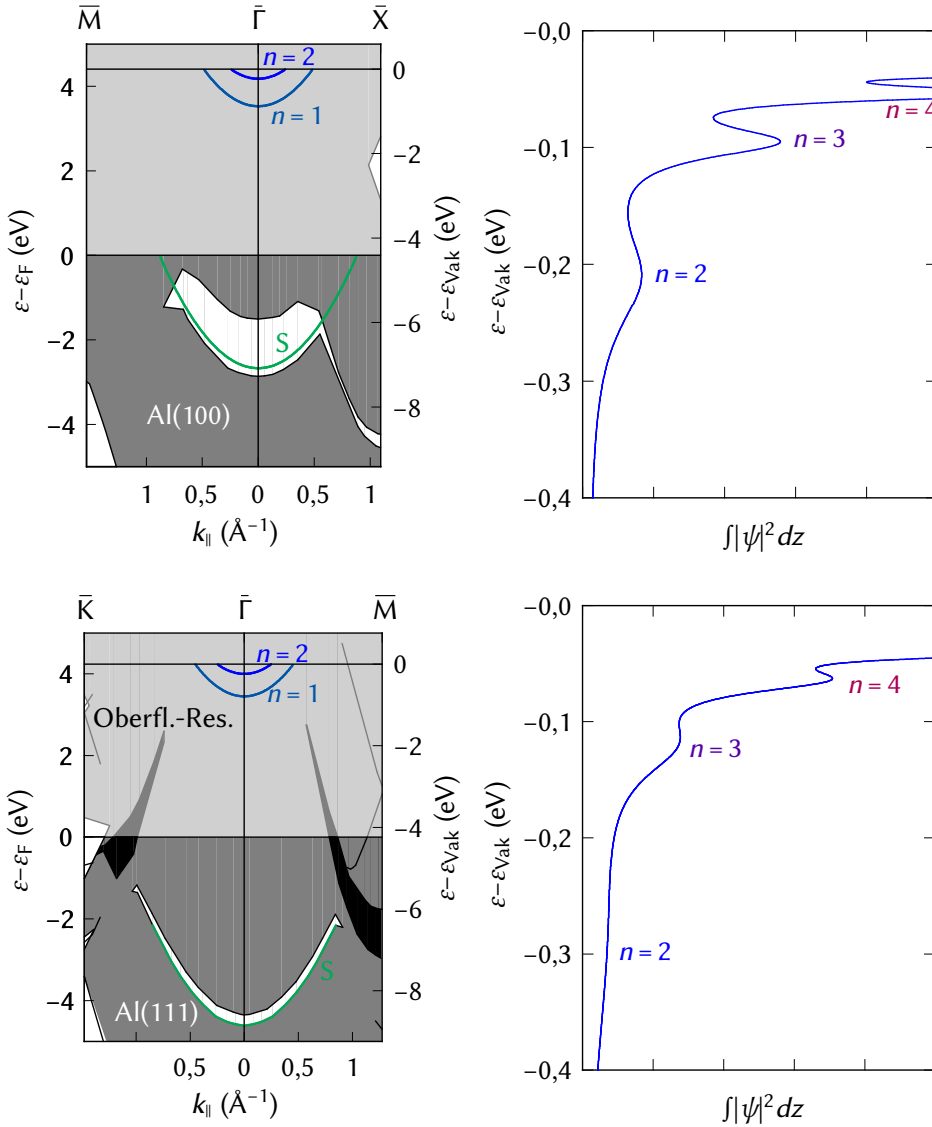


Abbildung 6.27: Oberflächenbandstrukturen von Al(100) (oben) und Al(111) (unten) [28–31] und berechnete Zustandsdichten am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

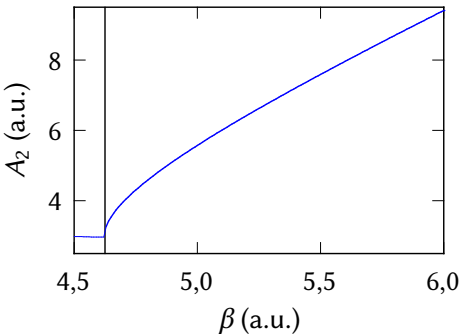


Abbildung 6.28: Abhängigkeit zwischen A_2 und β bei konstanter Energie des Shockley-Zustands $\varepsilon_S = -7,15$ eV für die (100)-Oberfläche von Aluminium. Unterhalb von $\beta = 4,63$ existiert keine Lösung mit der richtigen Energie für den Shockley-Zustand.

Tabelle 6.1: An experimentelle Werte angepasste Parameter für das Modellpotential. Zum Vergleich sind die Parameter von Chulkov u. a. [54] angegeben sowie die Parameter, die sich nach eigenen Rechnungen mit der dort angenommenen Energie $-0,88$ eV für die erste Bildpotentialresonanz ($n = 1$) ergeben (korrigierte Parameter). Letztere führen zu den im Artikel angegebenen Positionen der Resonanzen.

Parameter	a (a.u.)	A_{10} (eV)	A_1 (eV)	A_2 (eV)	β (a.u.)
An Experiment angepasst	3,80	15,690	1,68	$5,16^{+0,60}_{-0,46}$	$4,91^{+0,13}_{-0,09}$
Chulkov u. a. [54] (korr.)	3,80	15,690	1,68	3,6437	4,66
Chulkov u. a. [54]	3,80	15,690	1,68	2,0160	5,1258

Abbildung 6.28 zeigt die Abhängigkeit zwischen den Parametern A_2 und β , wenn die Energie des Shockleyzustands konstant auf $-7,15$ eV unter der Vakuumenergie gehalten wird. Unterhalb von $\beta = 4,63$ a.u. ist dies nicht mehr möglich. Abbildung 6.29 zeigt, wie sich die Energien der Bildpotentialresonanzen und deren Breite in Abhängigkeit von β verhalten. Eine Verbreiterung der Resonanzen geht mit einer Verschiebung der Resonanzenergien einher.

Die Parameter, die sich aus der Anpassung an experimentelle Werte ergeben, sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Sie unterscheiden sich erheblich von den in der Veröffentlichung von Chulkov u. a. [54] angegebenen Werten. Allerdings lassen sich mit den dort angegebenen Werten nicht die im selben Artikel vorgestellten Energien für die Resonanzen an Aluminiumoberflächen reproduzieren. Dies gilt nur für das Aluminium, nicht für andere Metalle, daher sind vermutlich die angegebenen A_2 und β fehlerhaft.

Die Parameter, bei denen die erste Bildpotentialresonanz wie angegeben bei

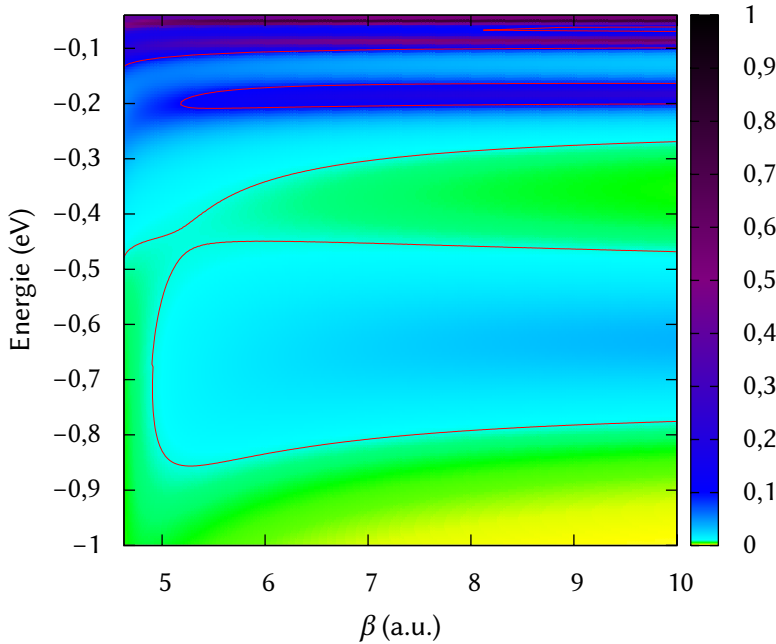


Abbildung 6.29: Veränderungen der Bildpotentialresonanzen an der (100)-Oberfläche von Aluminium, wenn die Modellparameter geändert werden. Die Farbskala zeigt die Oberflächenzustandsdichte. Zusätzlich sind Isolinien bei 0,001, 0,01 und 0,1 eingezeichnet. Die Energie des Shockley-Zustands wird konstant gehalten. Der Zusammenhang von β und A_2 ist in Abbildung 6.28 gezeigt.

−0,88 eV liegt, sind mit in die Tabelle 6.1 aufgenommen. Sie liegen etwa drei Standardabweichungen unterhalb der Werte, die man erhält, wenn man die Parameter an die experimentell gefundenen Energien anpasst. Dies bedeutet, dass die Resonanzen im angepassten Modellpotential etwas schärfer sind und ihre Energien etwas höher liegen. Damit hängen natürlich auch längere Lebensdauern zusammen. Die Werte des angepassten Potentials passen naturgemäß besser zu den experimentellen Daten und unterscheiden sich von diesen nicht mehr signifikant. Bei den Energien und Lebensdauern aus dem nicht angepassten Modellpotential gibt es signifikante Abweichungen von den experimentellen Daten, sie sind aber stets noch mit dem Experiment vereinbar. Tabelle 6.2 führt die experimentellen Ergebnisse zusammen mit den Werten aus dem Modellpo-

Tabelle 6.2: Experimentelle Werte für Energien und Lebensdauern verglichen mit Werten aus Modellpotentialrechnungen. Eine ausführlichere Aufstellung befindet sich in Tabelle 7.1 auf Seite 163.

<i>Bindungsenergie (meV)</i>				
Quantenzahl n	2	3	4	5
Experiment	$210,4 \pm 4,7$	$91,2 \pm 5,5$	$56,6 \pm 7,8$	$36,0 \pm 9,0$
Modellpotential [54]	230 ± 10	100 ± 10	56 ± 3	36
angepasstes Modellpot.	$209,6 \pm 5,5$	$94,7 \pm 1,8$	$53,46 \pm 0,80$	$34,24 \pm 0,42$

<i>Lebensdauer (fs)</i>				
Quantenzahl n	2	3	4	5
Experiment	9 ± 9	26 ± 5	84 ± 35	122 ± 25
Modellpotential	4,35	15,7	38,6	77,5
angepasstes Modellpot.	$6,36^{+0,83}_{-0,62}$	$21,5^{+2,4}_{-1,9}$	$51,3^{+5,4}_{-4,0}$	$100,8^{+9,6}_{-7,5}$

tential auf. Eine ausführliche Zusammenstellung theoretischer Vorhersagen und experimenteller Werte befindet sich in Tabelle 7.1 auf Seite 163.

6.3.4 Lebensdauern

Die errechneten Oberflächenzustandsdichten ermöglichen nicht nur Vorhersagen für die Energien der Bildpotentialresonanzen, sondern auch für deren Lebensdauer. Dazu werden die Spektren durch eine Überlagerung von Lorentzlinien angenähert. Die Breiten Γ dieser Linien ergeben dann die elastischen Lebensdauern der Resonanzen gemäß

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (6.20)$$

Da die realen Lebensdauern zusätzlich durch inelastische Effekte beeinflusst werden, sollten sie kürzer sein als die elastischen Lebensdauern. Abbildung 6.30 zeigt eine solche Zerlegung für das Aluminium. Dabei wurden die mit Hilfe der experimentellen Daten optimierten Parameter für das Potential verwendet.

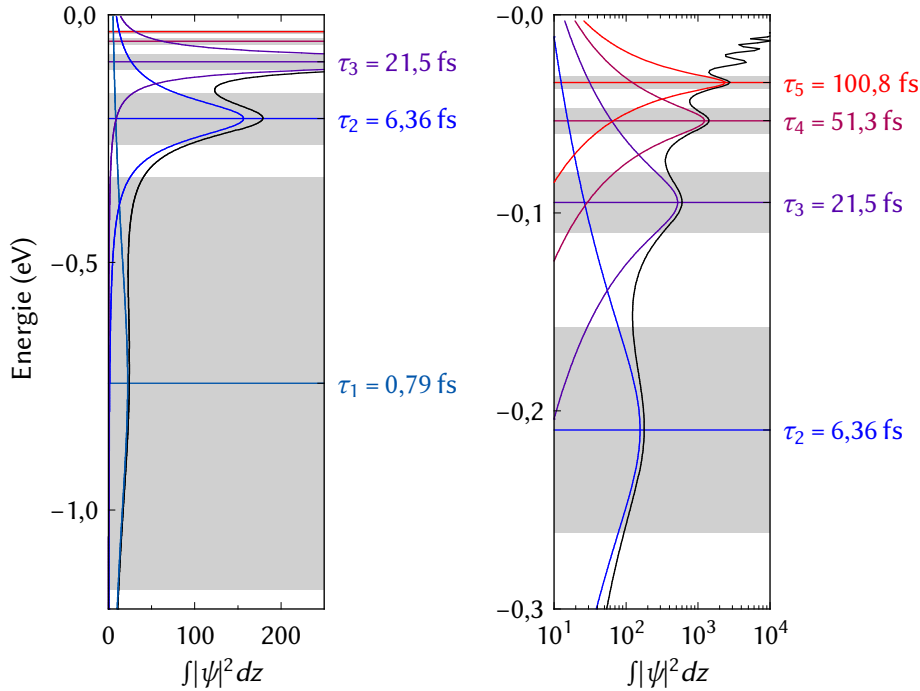


Abbildung 6.30: Aus dem Modellpotential ermittelte Oberflächenzustandsdichte für Al(100). Die Energie ist bezüglich der Vakuumenergie angegeben. Auf der Abszisse ist das Integral über das Betragsquadrat der Wellenfunktion vor der Oberfläche aufgetragen. Die Oberflächenzustandsdichte ist mit Lorentzlinien angepasst worden. Aus der Breite der Lorentzlinien ergibt sich die elastische Lebensdauer der Resonanzen. Der Deutlichkeit halber sind rechts die Resonanzen ab $n = 2$ halblogarithmisch aufgetragen. Der grau unterlegte Bereich hat jeweils die Breite Γ_n .

6.3.5 Edalgasschichten

Edelgasschichten auf der Metalloberfläche bilden eine Tunnelbarriere, welche die Bildpotentialzustände von den Volumenzuständen entkoppelt. Wenn es zu gefangenen Resonanzen kommt, müsste eine Entkopplung zu breiteren Resonanzen führen. Um die Oberflächenzustandsdichten für edelgasbedeckte Oberflächen zu berechnen, wurde das Potential von Berthold u. a. [44, 114, 178] verwendet.

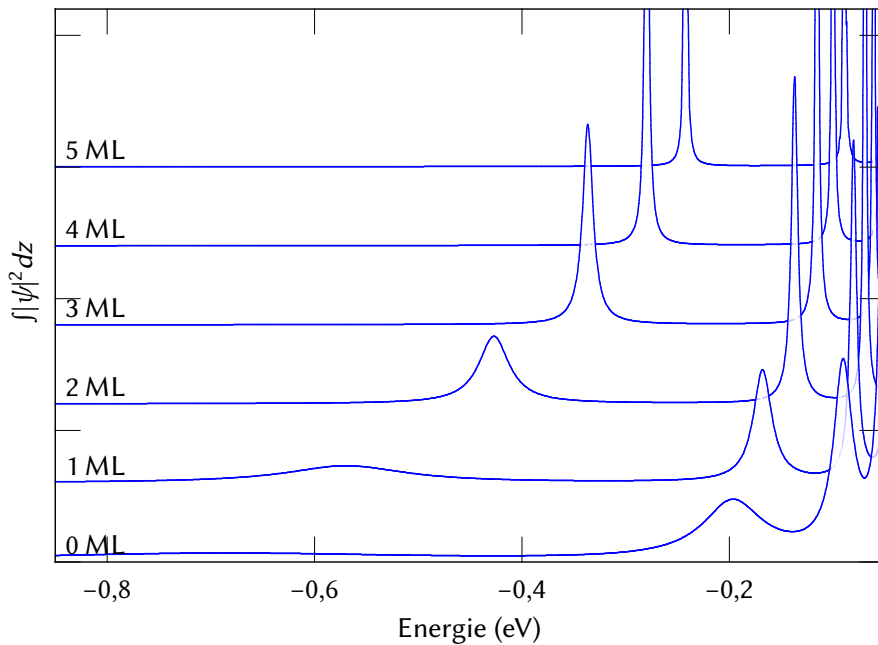


Abbildung 6.31: Oberflächenzustandsdichten bei unterschiedlich dicken Argon-Schichten. Die Anzahl der Monolagen (ML) ist auf der linken Seite angegeben. Die Zustandsdichte ohne Argonbedeckung (0 ML) ist mit dem Chulkov-Potential (Abbildung 6.23) mit optimierten Parametern (Tabelle 6.1) berechnet. Die anderen Zustandsdichten sind mit dem Potential von Berthold [114] berechnet.

Abbildung 6.31 zeigt die berechneten Zustandsdichten für unterschiedlich dicke Edeltgasschichten. Nach diesen Berechnungen würden die elastischen Lebensdauern der Resonanzen schon bei einer Monolage Argon deutlich verlängert werden. Nach diesen Rechnungen sind auf Al(100) also keine gefangenen Resonanzen zu erwarten. Allerdings sind bei dem verwendeten Potential von Berthold die Zustände der unbedeckten Aluminiumoberfläche bereits schärfer als bei dem Potential von Chulkov u. a. Daher besteht die Möglichkeit, dass die verlängerten Lebensdauern bei einer Monolage Argon auf das geänderte Potential zurückgehen.

6.4 Vergleich

In den Abschnitten 6.1, 6.2 und 6.3 wurden verschiedene Möglichkeiten betrachtet, die Oberflächenzustandsdichte der Bildpotentialresonanzen, beziehungsweise ihr 2PPE-Signal zu berechnen. Da sie teilweise zusammenhängen, teilweise aber auch auf unterschiedlichen Ansätzen beruhen, werden die Ergebnisse der Betrachtungen im Folgenden verglichen.

6.4.1 Matrixdiagonalisierung und 2PPE-Simulation

Die Simulationen der Zweiphotonen-Photoemission an Bildpotentialresonanzen zeigen, dass die Emissionsmaxima durch den Fano-Effekt gegenüber den Maxima in der Zustandsdichte verschoben sein können (Abbildung 6.17). Bei der zweiten Resonanz macht dies bis zu etwa 60 meV aus. Aus der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix wird dagegen deutlich, dass sich die Maxima in der Zustandsdichte aber eigentlich zu niedrigeren Energien verschieben. Diese Verschiebung beträgt für die zweite Resonanz 61 meV bei der Kopplungsstärke, wo sie ihre maximale Breite besitzt (Abbildung 6.6). Die Verschiebung durch den Fano-Effekt kann also etwa genauso groß sein wie die tatsächliche Verschiebung in der Zustandsdichte.

Durch die Kopplung an das Kontinuum verschwindet die erste Resonanz in der Zustandsdichte (Abbildung 6.5). In den berechneten 2PPE-Spektren ist sie dennoch gut sichtbar (Abbildung 6.17). Dies liegt daran, dass Elektronen der entsprechenden Energie durch die angenommene Skalierung der Matrixelemente deutlich leichter angeregt und emittiert werden als für andere Bildpotentialresonanzen. Die angenommene Skalierung der Matrixelemente ist jedoch nur für große n richtig. Für $n = 1$ könnte der echte Wert für das Matrixelement stark von dem angenommenen abweichen.

6.4.2 Matrixdiagonalisierung und Modellpotential

Die Modellpotentialrechnungen aus Abschnitt 6.3 liefern, wie auch die Matrixdiagonalisierungen, ein Spektrum der Zustandsdichte an der Oberfläche. Eine Zerlegung in ein Kontinuum und diskrete Zustände an der Oberfläche ist mit dem Modellpotential nicht direkt möglich. Daher kann dem Potential auch keine Kopplung zugeordnet werden. In der Breite der Resonanzen, die sich aus den Modellpotentialrechnungen ergeben, sind Effekte wie die gefangenen Resonanzen bereits enthalten, sodass die Breiten bei starken Kopplungen nicht als Maß für die Kopplung herangezogen werden können.

Ein Vergleich der Abbildungen 6.5 und 6.29 ist nicht direkt möglich, da der Parameter β nicht die Kopplungsstärke beschreibt. Die Form des Potentials lässt allerdings vermuten, dass kleine β und A_2 zu einer stärkeren Kopplung führen, denn je stärker die letzte Schwingung des Potentials ausgeprägt ist, desto stärker sollte sie die Reflexion der Elektronen in den Bildpotentialresonanzen dominieren, was diese vom fast freien Elektronengas im Metall entkoppelt. Vergleicht man unter dieser Prämisse die Abbildungen 6.5 und 6.29, fällt ein Unterschied im qualitativen Verhalten auf: Durch die stärker werdende Kopplung wird bei der Matrixdiagonalisierung die erste Resonanz ($n = 1$) zu höheren Energien verschoben, bevor sie verschwindet, während die Energie aller anderen sinkt. Beim Modellpotential hingegen verhalten sich alle Resonanzen ähnlich und werden mit kleinerem β zu kleineren Energien hin verschoben.

Dass sich der Verlauf des Potentials ändert, wenn β variiert wird, kann zu Verschiebungen der Resonanzenergien führen, die nicht direkt mit ihrer Kopplung an Volumenzustände zusammenhängen. Dann könnte die leichte zusätzliche Verschiebung der ersten Resonanz durch die Kopplung in dieser zusätzlichen Verschiebung untergehen. Allerdings werden die Resonanzen im Modellpotential deutlich breiter, als dies nach den Überlegungen mit den Matrixdiagonalisierungen überhaupt möglich wäre.

Ein Vergleich gelingt am ehesten über die Isolation der Bildpotentialzustände vom Volumen durch Edelgasschichten. Dort lässt sich die Kopplung aber nur in Schritten ganzer Monolagen erhöhen, außerdem wird ein anders konstruiertes Potential verwendet, das sich nicht so gut für unbedeckte Oberflächen eignet. Für die Abbildung 6.32 wurde daher dem Modellpotential eine Tunnelbarriere hinzugefügt, indem bei $z = 0$, also an der Position des ersten Gitteratoms, ein Bereich der Länge Δ mit $V = \varepsilon_{\text{vak}} = 0$ eingefügt wurde. Für $\Delta > 0$ ist das Potential damit nicht mehr stetig. Schon eine kleine Tunnelbarriere sorgt dafür, dass die Resonanzen schärfer werden. Die Energien der Zustände ändern sich ebenfalls durch die Potentialbarriere. Die rechte Seite von Abbildung 6.32 zeigt den Fall mit dem kleinsten β , das mit den Energien von Bandlücke und Shockley-Zustand vereinbar ist. Hier bildet die erste Bildpotentialresonanz bereits kein eigenes Maximum in der Oberflächenzustandsdichte mehr. Dennoch zeigt das Verhalten mit Potentialbarriere, dass auch hier die kritische Kopplungsstärke noch nicht überschritten ist.

Der Fall einer überkritischen Kopplung scheint mit dem Modellpotential im Fall von Al(100) nicht erreichbar zu sein. Bei bekannten Fanosystemen, wie beispielsweise autoionisierenden Zuständen, überlappen die Wellenfunktionen

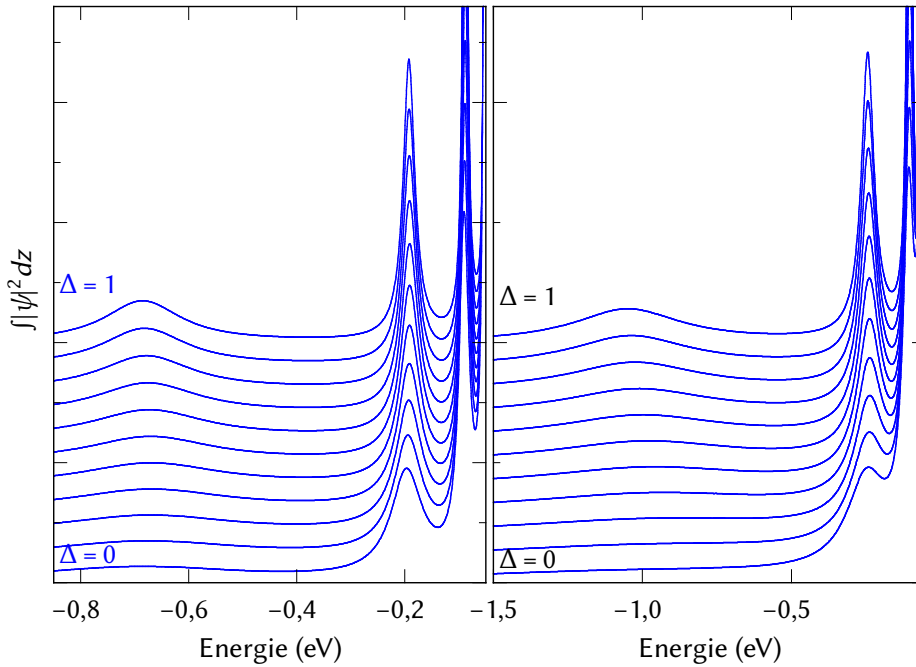


Abbildung 6.32: Oberflächenzustandsdichte aus Modellpotentialrechnungen mit unterschiedlich breiter Tunnelbarriere zwischen Bildpotential und fast freiem Elektronengas. Die Breite Δ der Tunnelbarriere nimmt von unten nach oben zu. Die Graphik links ist mit den optimierten Parametern für das Aluminium gerechnet, die rechts mit dem minimalen $\beta = 4,63$ a.u. und $A_2 = 3,268$ a.u. Die Graphen rechts sind im Vergleich zu den linken um den Faktor 2 skaliert.

der diskreten Zustände in ihrer gesamten räumlichen Ausdehnung mit den Wellenfunktionen des Zustandskontinuums. Dies ist bei den Bildpotentialresonanzen nicht der Fall, was in den Matrix-Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Die räumliche Trennung von Bildpotentialzuständen und Volumenzuständen könnte begründen, dass die Kopplungsstärke bei Bildpotentialzuständen begrenzt ist. Fratesi u. a. [18] errechnen allerdings eine etwa 2 eV breite bildpotentialinduzierte Resonanz auf einer Jellium-Oberfläche. Dies legt nahe, dass Kopplungen möglich sind, bei denen alle Bildpotentialresonanzen $n > 1$ zu gefangenen Resonanzen werden.

Eine nähere Betrachtung des Verhaltens der Zustandsenergien und -breiten

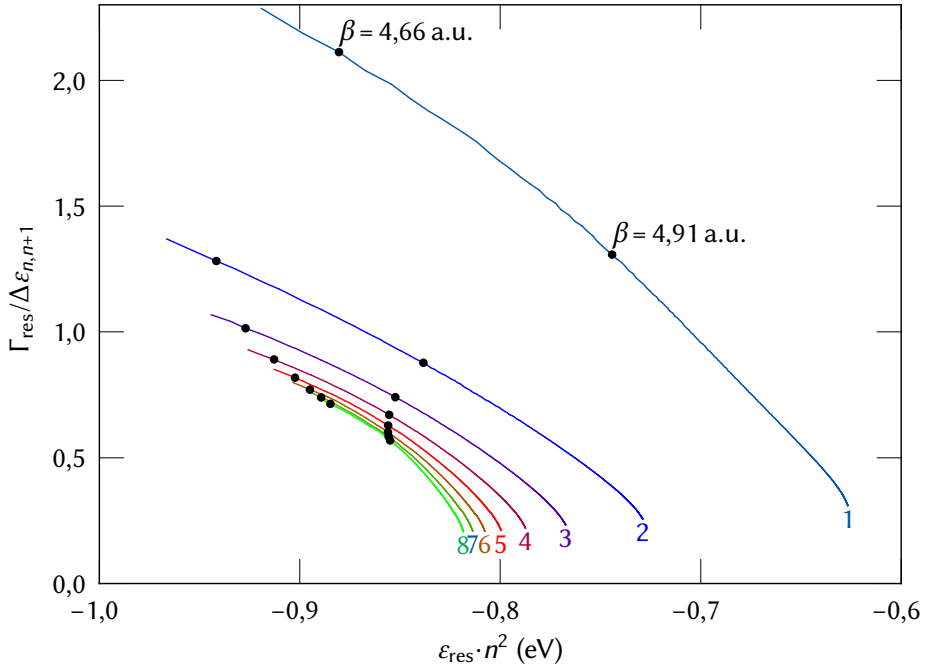


Abbildung 6.33: Abbildung ähnlich Abbildung 6.6 für das Modellpotential. Dargestellt sind die resultierenden Energien ε_{res} und Breiten Γ_{res} der Bildpotentialresonanzen des Modellpotentials. Entlang der Kurven wird der Parameter β variiert. Die Ziffern kennzeichnen die jeweilige Ordnung n der Resonanz. Die resultierende Resonanzenergie ist wie in Abbildung 6.6 mit n^2 und die Breite mit dem Abstand zur jeweils nächsthöheren Resonanz skaliert. Der Wert für β , der zu den Ergebnissen von Chulkov u. a. [54] führt, sowie der an die experimentellen Ergebnisse angepasste Wert, sind durch Punkte gekennzeichnet.

in Abbildung 6.33 zeigt, dass sich das Modellpotential bei der Variation von β deutlich anders verhält als das in Abschnitt 6.1 betrachtete System. In der Abbildung ist nicht zu erkennen, dass einer der Zustände einen offenen Kanal bildet. Dies lässt zwei Schlüsse zu: Entweder ist die Bildung gefangener Resonanzen im Modellpotential nicht enthalten, oder der Parameter β beschreibt nicht die Kopplungsstärke.

Um letztere Möglichkeit zu betrachten, wurde die Zustandsdichte für ein

Modellpotential berechnet, bei dem das fast freie Elektronengas im Volumen durch ein ganz freies Elektronengas ersetzt wird. Dazu wurde im Modellpotential der kosinusförmige Anteil (Gleichung 6.18a) durch ein konstantes Potential ersetzt, also

$$A'_{10} = A_{10} - A_1 \quad (6.21a)$$

$$A'_1 = 0 \quad (6.21b)$$

$$A'_2 = A_2 \quad (6.21c)$$

$$\beta' = \beta. \quad (6.21d)$$

Das Potential bleibt dadurch weiterhin stetig und stetig differenzierbar.

In Abbildung 6.34 wird die so errechnete Oberflächenzustandsdichte mit der des ursprünglichen Modells für die (100)-Oberfläche von Aluminium verglichen. Der Unterschied zwischen beiden Zustandsdichten ist sehr gering. Die Resonanzen im Modellpotential werden also hauptsächlich durch den Anschluss des Bildpotentials an das Potential im Metall bestimmt. Die Form des Potentials im Metallinneren hat nur einen geringen Einfluss. Das Potential erzeugt damit eine klare räumliche Trennung zwischen Metallinnerem und Oberfläche. Für Bildpotentialzustände in einer projizierten Bandlücke ist dies eine adäquate Beschreibung der physikalischen Situation. Ob dies in diesem Maße aber auch auf Resonanzen zutrifft, deren Wellenfunktionen beliebig weit in das Metall hineinreichen, ist fraglich.

6.4.3 2PPE-Simulation und Modellpotential

Die Parameter des Modellpotentials wurden derart angepasst, dass die damit berechnete Oberflächenzustandsdichte die experimentell ermittelten Energien der Resonanzen wiedergibt. Die 2PPE-Simulationen zeigen aber, dass der Fano-Effekt einen starken Einfluss auf die Energien der Maxima in den 2PPE-Spektren hat, und diese nicht mehr bei den erwarteten Energien liegen. Dies spräche dafür, dass die mittels Zweiphotonen-Photoemission ermittelten Energien sich nicht dazu eignen, die Parameter des Potentials zu optimieren. Trotzdem können die neuen Parameter die Lebensdauern der Resonanzen reproduzieren, wie in Abschnitt 7.3 dargestellt wird.

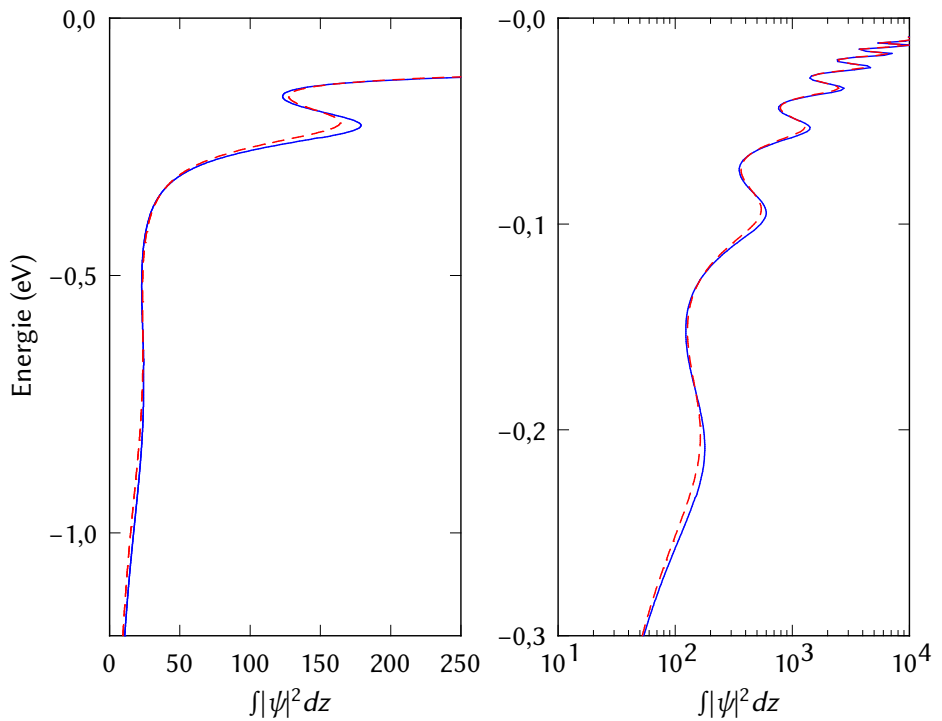


Abbildung 6.34: Oberflächenzustandsdichte des Modellpotentials für Al(100) (durchgezogen) und für ein freies Elektronengas (gestrichelt). Die Abszisse im Graph links ist linear skaliert, rechts logarithmisch.

7 Diskussion

In den Experimenten konnte die erste Bildpotentialresonanz nicht beobachtet werden, während andere deutlich zu sehen waren. Dieses überraschende Ergebnis wird im Folgenden ausführlich diskutiert, bevor die anderen Resultate näher betrachtet werden.

7.1 Erste Bildpotentialresonanz

Normalerweise erzeugt der erste Bildpotentialzustand das stärkste Signal in der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie. Aber für die (100)-Oberfläche von Aluminium folgt aus der energetischen Lage der beobachteten Serie von Bildpotentialresonanzen, dass die deutlichste und am stärksten gebundene Resonanz die zweite Bildpotentialresonanz sein muss, und die erste Bildpotentialresonanz in den Spektren nicht zu sehen ist.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, warum eine vorhandene Resonanz in der Zweiphotonen-Photoemission trotzdem nicht beobachtet werden kann: Eine Möglichkeit ist, dass die Resonanz außerhalb des beobachteten Energiebereichs liegt. Sie könnte auch aufgrund der Auswahlregeln für optische Übergänge nicht angeregt oder nicht emittiert werden, oder sie könnte nicht besetzt werden, weil die Ausgangszustände nicht besetzt sind. Zunächst soll also sichergestellt werden, dass die Resonanz nicht aufgrund einer dieser Effekte unterdrückt wird.

7.1.1 Bindungsenergie

Mit dem genutzten Laser-Aufbau hat der ultraviolette Anregepuls die dreifache Photonenenergie des infraroten Abfragepulses. Daher können unbesetzte Zustände bis zu einer Bindungsenergie von einem Drittel der Austrittsarbeit untersucht werden. Elektronen aus Zuständen mit höherer Bindungsenergie würden auf einem Untergrund von direkt photoemittierten Elektronen landen. Bei Al(100) ermöglicht dies, Zustände zu untersuchen, die bis zu 1,51 eV unter der Vakuumenergie liegen. Die spektrale Auflösung der Laserpulse und die Breite

der Fermi-Kante reduzieren diese Energie etwas. Aus den gemessenen Spektren können aber weitere Resonanzen bis 1,2 eV unter der Vakuumenergie sicher ausgeschlossen werden.

Im einfachsten Modell des eindimensionalen Coulomb-Potentials vor einer unendlich hohen Potentialbarriere liegt der erste Bildpotentialzustand 0,85 eV unter der Vakuumenergie (Abschnitt 2.2.1). Bei einer Bindungsenergie von 0,85 eV wird jedoch kein Zustand beobachtet. Im Ansatz der Mehrfachstreuung wird ein Quantendefekt eingeführt (Abschnitt 2.2.2). Dieser ist stets positiv. Dadurch wird der erste Bildpotentialzustand zu höheren Energien verschoben. Da die Bildpotentialresonanzen energetisch oberhalb der Bandlücke liegen, sollte als einfachste Erwartung der Quantendefekt $a = 0$ sein. Dies ist mit den ermittelten Resonanzenergien gut vereinbar. Ein negativer Quantendefekt ist in diesem Modell nicht möglich. Um die erste Bildpotentialresonanz zu Energien unter dem betrachteten Bereich zu verschieben, wäre ein Quantendefekt $a \leq -0,16$ nötig.

Die erste Bildpotentialresonanz wird besonders stark durch die Form des Bildpotentials beeinflusst, weil das Aufenthaltswahrscheinlichkeitsmaximum der Elektronen für diese Resonanz nah an der Oberfläche liegt. Dadurch kann sie auch stärker als 0,85 eV gebunden sein. Die höchste theoretisch vorhergesagte Bindungsenergie ist 0,95 eV [70]. Selbst bei dieser Energie müsste die Resonanz beobachtbar sein. Als Bindungsenergie der zweiten Bildpotentialresonanz wird in derselben Arbeit 0,25 eV angegeben – deutlich mehr als die experimentell ermittelten $(0,210 \pm 0,005)$ eV.

Veyan u. a. [19] haben in inversen Photoemissions-Experimenten eine breite Resonanz etwa 200 bis 500 meV unter der Vakuumenergie gefunden. Bei dieser Energie erscheint es ebenfalls wahrscheinlicher, dass das Signal nicht durch die erste, sondern durch die zweite Bildpotentialresonanz dominiert wird. Auf der (111)-Oberfläche von Aluminium wurde bislang lediglich eine Resonanz bei etwa 0,5 eV Bindungsenergie beobachtet [20, 21, 23]. Auch dies spricht gegen eine außergewöhnlich stark gebundene erste Bildpotentialresonanz auf der (100)-Oberfläche. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die erste Bildpotentialresonanz im beobachteten Bereich liegen sollte.

7.1.2 Fano-Effekt

Abbildung 6.17 auf Seite 115 zeigt, dass die erste Bildpotentialresonanz bei einem Fano-Parameter von $q_1 = -1$ im 2PPE-Spektrum bei Bindungsenergien

von mehr als einem Elektronenvolt erscheint. Von daher könnte ein negativer Fano-Parameter erklären, dass die erste Bildpotentialresonanz nicht beobachtet wird. Dem steht allerdings die höherenergetische Seite der Spektren entgegen. Wie ebenfalls in Abbildung 6.17 zu sehen ist, unterdrücken negative Fano-Parameter das 2PPE-Signal an und oberhalb der Vakuumenergie. In den Spektren ist das Gegenteil zu beobachten: Die Intensität des Signals ist zwischen dritter Bildpotentialresonanz und Fermi-Kante besonders hoch, auch oberhalb der Vakuumenergie (Abbildung 5.7, Seite 77). Dies ist mit einem negativen Fano-Parameter nicht vereinbar und deutet im Gegenteil auf ein positives q hin.

Auch die Annahme, dass der Fano-Parameter q im Bereich der Bildpotentialresonanzen das Vorzeichen wechselt, bietet keinen Ausweg. Damit der Fano-Parameter energieabhängig sein Vorzeichen wechselt, müssen entweder die Matrixelemente μ_K des Kontinuums ihr Vorzeichen ändern oder die Matrixelemente μ_n der Zustände. In Abbildung 7.1 sind beide Fälle aufgeführt. Dabei wurde von dem Fall $q_1 = 1$ ausgegangen. Wenn μ_K einen Nulldurchgang macht, dann ergibt sich in der Nähe ein neues Maximum in den resultierenden Matrixelementen μ^2 . Zudem werden die Matrixelemente für die höheren Bildpotentialzustände ungünstiger und oberhalb der Vakuumenergie sehr deutlich unterdrückt. Wenn das Vorzeichen von μ_1 invertiert wird, wird das erste Maximum in den resultierenden Matrixelementen μ^2 deutlich zu niedrigeren Energien verschoben. Vor dem zweiten Maximum geht es nicht auf null zurück. Die Matrixelemente der höheren Bildpotentialresonanzen werden aber auch hier reduziert.

Zudem ist keine Begründung für eine Inversion von μ_K ersichtlich. Eine geringe Änderung wäre zwar möglich, die Inversion ginge aber mit einer qualitativen Veränderung einher und ist daher nicht zu erwarten. Ebenso sollte sich die erste Bildpotentialresonanz grundlegend von den anderen unterscheiden, um ein entgegengesetztes Vorzeichen begründen zu können. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Bildung gefangener Resonanzen, die in Abschnitt 7.1.5 diskutiert wird.

7.1.3 Auswahlregeln

Da die Zweiphotonen-Photoemission auf optische Übergänge angewiesen ist, sollte geklärt werden, ob die Übergänge für die erste Bildpotentialresonanz den Auswahlregeln für optische Dipolübergänge entsprechen. Die Volumenzustände oberhalb der Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt besitzen eine gerade Symmetrie bezüglich einer Spiegelebene senkrecht zur Oberfläche und zur Einfallsebene des Lichts. Erst etwa 7,5 bis 8 eV über Fermi-Energie treffen weitere Volumenbänder auf

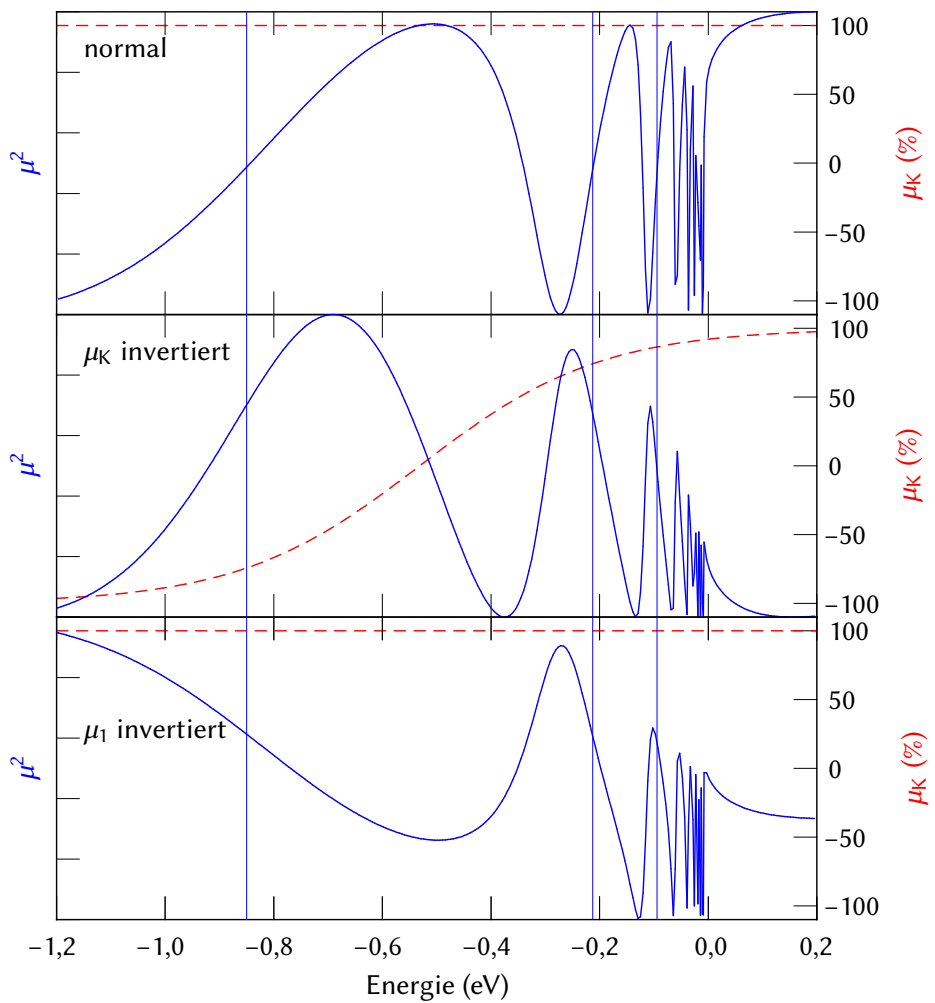


Abbildung 7.1: Änderungen in den resultierenden Dipolmatrixelementen μ^2 (durchgezogene Linie), wenn die Ausgangsmatrixelemente geändert werden. Oben sind die Matrixelemente μ_K des Kontinuums energieunabhängig (gestrichelte Linie, rechte Achse). Die Quadrate der Matrixelemente μ_n^2 der Zustände skalieren wie der Abstand zum nächsthöheren Zustand. Gezeigt ist der Fall $q_1 = 1$. In der Mitte wechselt μ_K energieabhängig das Vorzeichen. Unten wurde das Vorzeichen von μ_1 invertiert.

den $\bar{\Gamma}$ -Punkt [32, 179]. Ebenfalls symmetrisch bezüglich dieser Spiegelebene sind die Bildpotentialresonanzen und auch der Shockley-Zustand.

Die Wellenfunktion des emittierten Photons muss sich ebenfalls symmetrisch verhalten, da sie sonst bei Beobachtungen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt einen Knotenpunkt am Detektor besäße. Bei der Zweiphotonen-Photoemission mit einem ultravioletten Anregepuls und einem infraroten Abfragepuls spielen also nur symmetrische Wellenfunktionen eine Rolle. Daher muss das elektrische Feld der Lichtpulse stets senkrecht zur Oberfläche stehen. Es wird für alle Übergänge also unterschiedslos p-polarisiertes Licht benötigt. Die Auswahlregel für die erste Bildpotentialresonanz unterscheidet sich nicht von denen für die anderen Resonanzen. Damit müsste auch nach den Auswahlregeln die erste Bildpotentialresonanz beobachtbar sein.

7.1.4 Bandlücke

Um die erste Bildpotentialresonanz anregen zu können, wird ein besetzter Ausgangszustand benötigt. Wenn die Bandlücke die Anregung der ersten Bildpotentialresonanz verhindert, wäre verständlich, warum sie nicht beobachtet wird.

In Photoemissionsexperimenten ist die Bandlücke von Al(100) schwer zu sehen. Viele Autoren verzichten daher auf eine Angabe ihrer Grenzen. Gartland und Slagsvold [153] vermuten in einer Kante in ihren Spektren etwa $2,1 \pm 0,3$ eV unter der Fermi-Energie die Oberkante der Bandlücke. Photoemissionsspektren mit der höherer Auflösung stammen von Levinson u. a. [32] und Krasovskii u. a. [176]. Levinson u. a. bestimmen aus ihren Daten die Bandlückenoberkante auf $(1,15 \pm 0,04)$ eV unter der Fermi-Energie. Krasovskii u. a. führen genaue theoretische Berechnungen zu Photoemissionsspektren von Al(100) durch. Die beste Übereinstimmung mit ihren eigenen experimentellen Daten erhalten sie für eine Bandlücke, deren Oberkante 1,4 eV unter der Fermi-Energie liegt. Einzig Levinson u. a. [32] geben einen experimentellen Wert für die Unterkante der Bandlücke an $((2,83 \pm 0,04)$ eV).

Übereinstimmend wird der Shockley-Zustand bei etwa 2,75 eV unter der Fermi-Energie gefunden [32, 154, 176, 180, 181]. Da die Bandlücke sehr schmal ist, dringt die Wellenfunktion des Shockley-Zustands weit in das Metall ein. Er besitzt dadurch eine inhärente Breite von etwa 1 eV [176, 181]. Da die Bandlückenkante auch nicht schärfer ist, wird vermutlich die gesamte Bandlücke durch oberflächennahe Zustände geschlossen.

Weil die Zustandsdichte in der Bandlücke trotzdem geringer sein wird, soll

für die folgenden Überlegungen eine scharfe Grenze angenommen werden. Der höhere Wert für die obere Grenze der Bandlücke von Levinson u. a. [32] wäre eine ungünstigere Voraussetzung, um die ersten Bildpotentialresonanz in den Experimenten beobachten zu können. Daher soll von diesem Wert ausgegangen werden.

Austrittsarbeit

Die Bildpotentialresonanzen sind an das Vakuumniveau gebunden, aber der Abstand zwischen Bandlücke und Fermi-Niveau ist konstant. Dadurch erscheint die Bandlücke bei einer kleineren Austrittsarbeit in den Spektren näher an den Bildpotentialresonanzen. Es bleibt also zu klären, ob die Austrittsarbeit der Probe in Abschnitt 5.1.5 zu hoch bestimmt wurde. Die Austrittsarbeit in bisherigen experimentellen Arbeiten lag unter der hier ermittelten (Abbildung 7.2). Auch dies motiviert, sie noch einmal zu hinterfragen, obwohl die bestimmte Austrittsarbeit mit allen aufgenommenen Spektren konsistent ist.

In die Bestimmung der Austrittsarbeit gehen, abgesehen von den Photonenenergien, die gemessenen kinetischen Energien der Elektronen von der Vakuumkante $\epsilon_{\text{kin,Vak}}$ und von der Fermi-Energie $\epsilon_{\text{kin,F}}$ ein. Um eine niedrigere Austrittsarbeit zu erreichen, muss nach Gleichung 5.9 entweder $\epsilon_{\text{kin,Vak}}$ sinken oder $\epsilon_{\text{kin,F}}$ steigen. Der Wert für $\epsilon_{\text{kin,Vak}}$ ist über die Rydbergserie der Bildpotentialresonanzen bestimmt worden. Mit einer Standardabweichung von gerade einmal 6 meV ist er sehr genau. Damit der Wert im benötigten Maße von dem ermittelten Wert abweicht, muss also ein systematischer Fehler vorliegen.

Eine Möglichkeit hierfür bietet der Fano-Effekt, der sich besonders auf die niedrigen Bildpotentialresonanzen auswirkt. Die Spektren zeigen bei Energien oberhalb der Bildpotentialresonanzen eine hohe Intensität. Dies deutet auf einen positiven Fano-Parameter q hin. Die Verschiebung der Zustandsmaxima in den Spektren würde daher dazu führen, dass der ermittelte Wert für $\epsilon_{\text{kin,Vak}}$ zu klein und der ermittelte Quantendefekt zu groß sind. Der systematische Fehler durch den Fano-Effekt würde also zu kleineren Austrittsarbeiten führen. Bei einem erwarteten Quantendefekt von 0 und einem gefundenen Quantendefekt von $0,022^{+0,035}_{-0,033}$ erscheint ein zu großer Quantendefekt unwahrscheinlich. Selbst wenn man annimmt, dass in Realität ein Quantendefekt von 0,1 vorläge, betrüge die Fehleinschätzung noch weniger als 14 meV. Dies reicht bei Weitem nicht aus, damit die Bandlücke die Anregung der ersten Bildpotentialresonanz verhindern könnte.

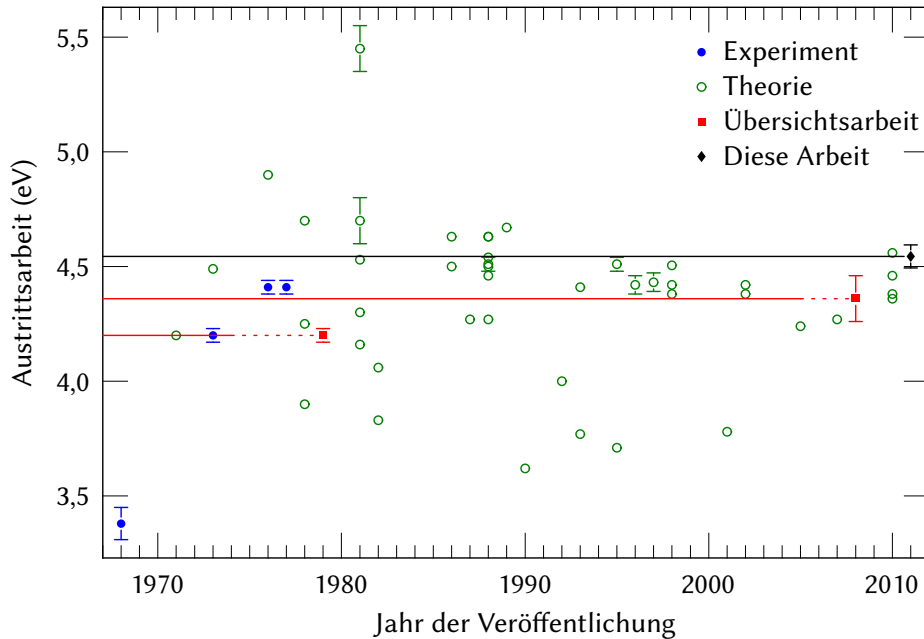


Abbildung 7.2: Austrittsarbeit der Al(100)-Oberfläche in anderen experimentellen [122, 145, 149, 182] und theoretischen Arbeiten [30, 183, 184 sowie Arbeiten zitiert in 147] im Vergleich zu dieser Arbeit. Die in Übersichtsartikeln [147, 185] empfohlenen Werte sind ebenfalls aufgeführt – die horizontale Linie markiert die darin eingehenden Jahre.

Es bleibt die Bestimmung der Fermi-Kante als mögliche Fehlerquelle. Bei einer kleineren Austrittsarbeit müsste sie bei höheren Energien sichtbar werden. Der statistische Fehler beträgt hier 50 meV (Gleichung 5.8). Eine deutliche Unterschätzung um mehrere hundert Millielektronenvolt kann ausgeschlossen werden, da sonst in zahlreichen Spektren die Fermi-Kante in direkter Einphotonen-Photoemission deutlich sichtbar sein müsste.

In UV+UV-Spektren ist die Vakuumkante zu sehen, in UV+IR-Spektren dagegen die Fermikante. Dass dies tatsächlich der Fall ist, kann durch den Vergleich der Spektren festgestellt werden. Wenn in beiden Spektren die Vakuumkante sichtbar wäre, dann müsste die Differenz zwischen beiden Kanten dem doppelten der Photonenenergie des infraroten Pulses entsprechen. Dies ist deutlich nicht

der Fall.

Die Abschneidekante durch die Vakuumenergie ist im UV+IR-Spektrum kaum zu sehen. Dies liegt zum einen daran, dass das Dipolmatrixelement für den infraroten Übergang deutlich günstiger ist, sodass mehr Elektronen noch ein zweites Photon absorbieren, bevor sie das Metall verlassen. Dies wird durch den Fano-Effekt unterstützt. Zum anderen gibt es einen zweiten Emissionsweg. Elektronen können erst über ein infrarotes Photon angeregt und dann durch ein ultraviolettes emittiert werden. Auf diesem Weg ist eine vorzeitige Photoemission nicht möglich.

Die hohe vorgefundene Austrittsarbeit wird damit weiterhin als Zeichen einer gut präparierten Oberfläche gesehen. Wie bereits in Abschnitt 5.1.5 beschrieben, senken Stufen und Defekte die Austrittsarbeit der (100)-Oberfläche um bis zu 0,2 eV [122, 149], Sauerstoff oder Wasser sogar um bis zu 1 eV [145, 150].

Energie der Bandlückenoberkante

Abbildung 7.3 zeigt die Entstehung der 2PPE-Spektren in einer idealisierten, schematischen Darstellung. Der ultraviolette Anregepuls regt unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie an (ganz links). Nicht angeregt werden Zustände, deren Ausgangsenergie in der Bandlücke liegt. Elektronen von oberhalb der Bandlücke werden in den Bereich der Bildpotentialzustände angeregt, Elektronen von unterhalb der Bandlücke in den Bereich, in dem ein Defekt- oder Adsorbatzustand liegt. Der letztgenannte Bereich wird durch den infraroten Abfragepuls deutlich effizienter besetzt und anschließend durch den ultravioletten Puls emittiert (Mitte). Die Elektronen in den Bildpotentialresonanzen werden durch den infraroten Puls emittiert. Ohne den infraroten Puls werden Elektronen nur durch den ultravioletten Puls emittiert (rechts).

Die erwartete Position der ersten Bildpotentialresonanz bei -0,85 eV ist gestrichelt eingezeichnet und liegt deutlich in dem Bereich, der durch Elektronen aus dem oberen Band angeregt werden kann. Das entstehende Spektrum ist neben dem Schema gezeigt. Hier taucht die erste Bildpotentialresonanz nicht auf. Die zweite Bildpotentialresonanz und die Fermi-Kante sind dagegen deutlich zu sehen.

In dem Bereich oberhalb der Fermi-Energie existiert am $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine weitere Bandlücke. Es existiert aber eine Bandlücke am \bar{X} -Punkt etwa 1,2 bis 2,8 eV über der Fermi-Energie [19]. Diese ist auf einen recht schmalen Impulsbereich um \bar{X} beschränkt. Da der Parallelimpuls bei der Photoemission erhalten bleibt,

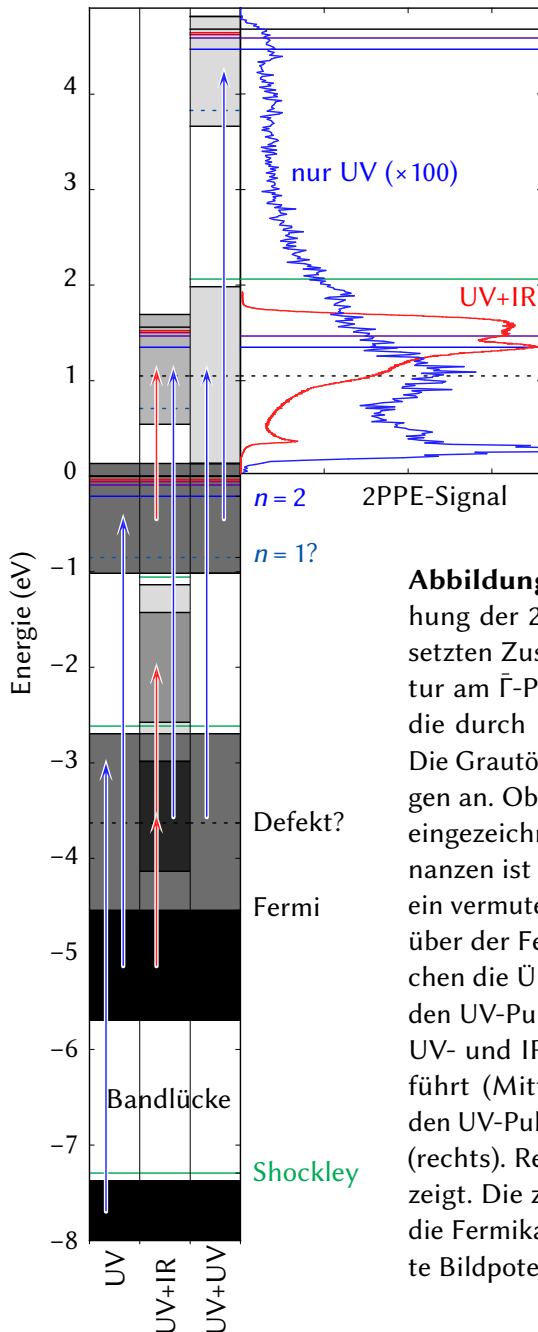


Abbildung 7.3: Energieschema zur Entstehung der 2PPE-Spektren. Links sind die besetzten Zustände der projizierten Bandstruktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gezeigt sowie die Zustände, die durch UV- und IR-Puls besetzt werden. Die Grautöne deuten die Stärke der Besetzungen an. Oberflächenzustände sind als Linien eingezeichnet. Neben den Bildpotentialresonanzen ist dies der Shockley-Zustand sowie ein vermuteter Defekt- oder Adsorbatzustand über der Fermi-Energie. Die Pfeile verdeutlichen die Übergänge bei der Anregung durch den UV-Puls (ganz links), der Emission durch UV- und IR-Puls, die zum UV+IR-Spektrum führt (Mitte), und bei der Emission durch den UV-Puls, die zum UV+UV-Spektrum führt (rechts). Rechts oben sind zwei Spektren gezeigt. Die zweite Bildpotentialresonanz und die Fermikante sind gut zu erkennen. Die erste Bildpotentialresonanz ist nicht zu sehen.

sollte diese Bandlücke das Signal am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nicht beeinflussen. Außerdem liegt sie deutlich zu tief, um eine Besetzung der ersten Bildpotentialresonanz zu verhindern.

Damit die Bandlückenkante in den Spektren an der erwarteten Stelle der ersten Bildpotentialresonanz bei 0,85 eV Bindungsenergie erscheint, müsste sie weniger als 1 eV unter der Fermi-Energie liegen. Das ist deutlich höher als alle eingangs aufgeführten experimentellen Werte aus der Photoemissionsspektroskopie. Die erste Bildpotentialresonanz wird allerdings sehr breit und, wie in Abschnitt 7.1.1 begründet wurde, eher schwach gebunden erwartet. Um die erste Bildpotentialresonanz so wirkungsvoll zu unterdrücken, wie es in den Spektren der Fall zu sein scheint, müsste die Bandlücke etwa 0,35 eV unter der Fermi-Energie beginnen. Der Grundzustand für den in Abbildung 5.7 auf Seite 77 gezeigten Defektzustand liegt allerdings etwa 0,7 eV unter der Fermi-Energie. Damit kann die Lage der Bandlücke nicht dafür verantwortlich sein, dass die erste Bildpotentialresonanz nicht beobachtet wird.

Die Spektren, bei denen lediglich der ultraviolette Puls verwendet wurde, zeigen keine deutlichen Bandlückenkanten. Dies bestätigt Überlegungen, dass die projizierte Bandlücke durch Oberflächenzustände geschlossen werden könnte. Auch daher kann die Bandlücke nicht begründen, dass die erste Bildpotentialresonanz nicht beobachtet wird.

7.1.5 Gefangene Resonanzen

Nachdem weder Bindungsenergie, noch Fano-Effekt, Auswahlregeln oder die Bandlücke dafür verantwortlich sein können, dass die erste Bildpotentialresonanz in den 2PPE-Spektren fehlt, muss davon ausgegangen werden, dass sie tatsächlich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vorhanden ist. Verantwortlich dafür könnte die Bildung gefangener Resonanzen (resonance trapping) sein.

Dabei wird die erste Bildpotentialresonanz sehr breit (Abbildung 6.5). In Abbildung 6.17 ist sie dennoch deutlich zu sehen. Dort wurde angenommen, dass die Quadrate der Dipolmatrixelemente wie die Abstände zwischen den Zuständen skalieren. Für große n verhält sich diese Skalierung wie n^{-3} , so wie es theoretisch zu erwarten ist [57]. Für niedrige n , wo die Kopplung an die Volumenzustände sehr stark wird, entspricht diese Skalierung nicht mehr der Realität. Insbesondere die erste Bildpotentialresonanz $n = 1$ nimmt hier eine Sonderrolle ein, da sie den offenen Kanal bildet und besonders stark an das Kontinuum von Volumenzuständen koppelt. Es überrascht daher nicht, wenn

der optische Übergang für die erste Bildpotentialresonanz weniger günstig ist als durch die gewählte Skalierung angenommen.

Durch seine Sonderrolle ließe sich für den ersten Bildpotentialzustand womöglich sogar ein abweichendes Vorzeichen seiner Dipolmatrixelemente begründen. Dadurch würde der Fano-Parameter dort ebenfalls sein Vorzeichen ändern. Dies wäre allerdings nur ein sekundärer Effekt. Auslöser bliebe die Bildung gefangener Resonanzen.

7.2 Energien der Bildpotentialresonanzen

In Abbildung 7.4 werden die experimentell bestimmten Energien mit theoretischen Vorhersagen verglichen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit den Werten von Chulkov u. a. [54], die mit Hilfe des in Abschnitt 6.3 verwendeten Modellpotentials ermittelt wurden. In diesem Modellpotential bilden sich keine gefangenen Resonanzen (Abschnitt 6.4.2). Dennoch liefert es gute Vorhersagen für die Resonanzenergien. Dies heißt aber nicht, dass es das System physikalisch richtig beschreibt. So liefert die einfache Rydbergserie ohne Quantendefekt

$$\varepsilon_n = -\frac{0,85 \text{ eV}}{n^2} \quad (7.1)$$

genauso gute Werte.

Eine ebenso gute Übereinstimmung lässt sich erreichen, wenn die Parameter des Modellpotentials an die experimentellen Daten angepasst werden. Der Wert der Parameter wird dabei hauptsächlich durch die Energie der zweiten Bildpotentialresonanz bestimmt. Abbildung 7.5 zeigt die Veränderungen der Resonanzenergien, wenn der Parameter β geändert wird. Die Energien werden bestimmt, indem, wie in Abbildung 6.30, Lorentzkurven an die berechneten Spektren der Oberflächenzustandsdichte angepasst werden. Der Parameter A_2 wird dabei so angepasst, dass die Energie des Shockley-Zustands konstant bleibt. Um den Parameter β zu bestimmen, wird er an die gemessenen Energien unter Berücksichtigung derer Fehler angepasst. Da die Bildpotentialresonanzen niedriger Ordnung n im Modellpotential größeren Veränderungen unterliegen, ist klar, dass die gemessene Energie der zweiten Bildpotentialresonanz diesen Mittelwert dominiert. Die errechneten Energien der vierten und fünften Bildpotentialresonanz liegen für alle β innerhalb einer Standardabweichung der experimentellen Ergebnisse. Daher gehen nur die Energien der zweiten und dritten Bildpotentialresonanz in die Bestimmung von β ein.

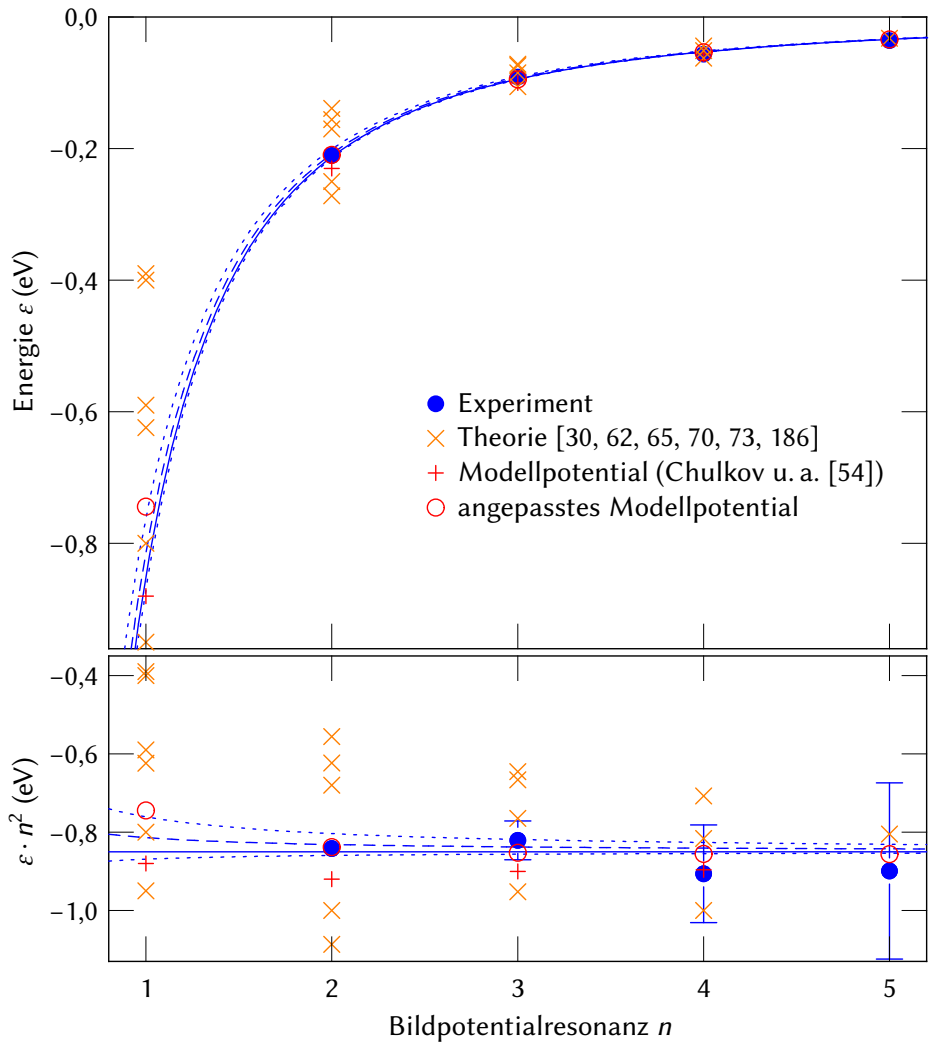


Abbildung 7.4: Vergleich der experimentell gefundenen Energien der Bildpotentialresonanzen mit theoretischen Vorhersagen. Die durchgezogene Linie entspricht einem Quantendefekt von 0. Die gestrichelte Linie entspricht dem an die experimentellen Daten angepassten Quantendefekt von 0,022. Die gepunkteten Linien markieren die Standardabweichung des Quantendefekts.

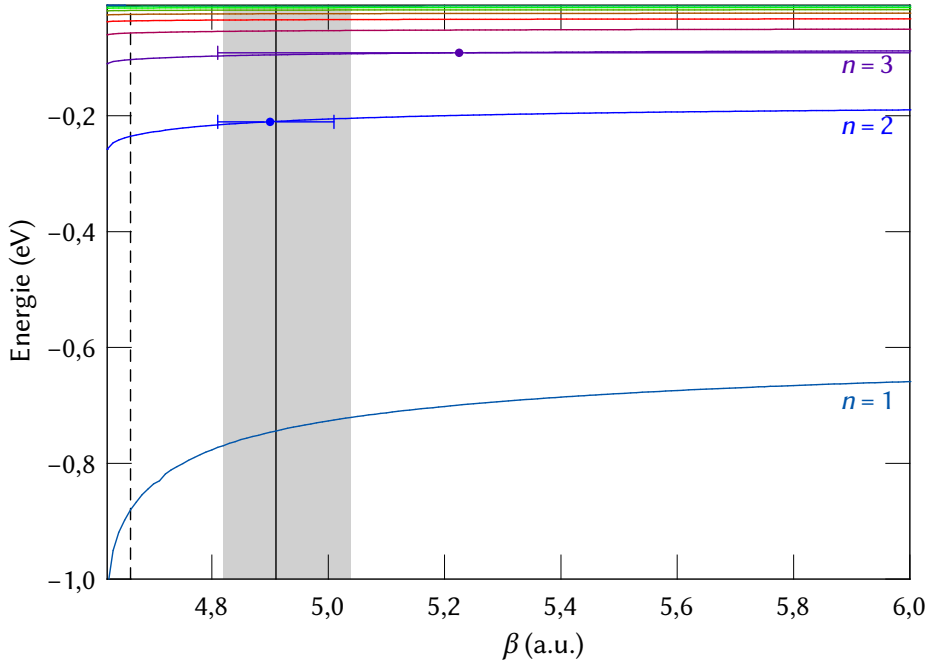


Abbildung 7.5: Veränderung der berechneten Energien der Bildpotentialresonanzen des Modellpotentials, wenn β variiert wird. Die Linien zeigen die Energie der jeweils angegebenen Resonanz. Die gestrichelte Linie zeigt das β , welches die Energien von Chulkov u. a. [54] reproduziert. Die durchgezogene Senkrechte markiert das angepasste β mit dem grau hinterlegten Fehlerintervall. Die Bestimmung dieses Wertes wird durch das eingezeichnete Messergebnis für die zweite Bildpotentialresonanz dominiert.

Als in Abschnitt 5.3.2 die Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen bestimmt wurden, wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die Energien der Maxima durch den Fano-Effekt verschoben sein können. Diese Verschiebung führt dazu, dass die Energien der Resonanzen von der erwarteten Energie abweichen. Zum einen gibt es dabei eine echte Verschiebung des Maximums in der Zustandsdichte durch die gegenseitige Beeinflussung der Zustände, zum anderen eine scheinbare Verschiebung durch die Dipolmatrixelemente, also den eigentlichen Fano-Effekt.

Die Verschiebung durch gegenseitige Beeinflussung wurde in Abschnitt 6.1.1

untersucht. Sie zeigt sich aber erst, wenn Anrege- und Abfragepuls nicht mehr wesentlich überlappen. Dies trifft für die Energiebestimmung der vierten und fünften Resonanz zu. Sie sollten daher stärker gebunden sein. Die zu erwartende Änderung der Bindungsenergie liegt aber innerhalb einer Standardabweichung der Messdaten.

Wie stark sich die Matrixelemente auswirken, lässt sich quantitativ schwer sagen. Dies hängt vom Verhältnis zwischen der Anregung des Wellenfunktionsanteils im Metallvolumen und der Anregung des Anteils vor der Oberfläche ab. Die Verschiebung ist um so größer, je niedriger die Quantenzahl n der Resonanz ist. Bei positivem q erfolgt die Verschiebung zu höheren Energien. Die hohe Signalintensität auf der höherenergetischen Seite der Resonanzen lässt vermuten, dass q positiv ist. Ein positiver Fano-Parameter führt zu Energien, die sich auch mit einem positiven Quantendefekt erklären ließen. Da ein Quantendefekt für die Erklärung der Resonanzenergien im Rahmen der Messungenauigkeit nicht nötig ist, ist zu vermuten, dass die Energieverschiebung durch den Fano-Effekt ebenfalls unterhalb der Messgenauigkeit liegt.

7.3 Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen

Die Lebensdauern der Bildpotentialzustände sollten sich für große n proportional zu n^3 verhalten [57]. Abbildung 7.6 zeigt, dass die gemessenen Lebensdauern durch einen solchen Kurvenverlauf beschrieben werden können. Allerdings ist der Fehler der Lebensdauern mit 26% bis 100% nicht zu vernachlässigen, sodass auch die Proportionalitätskonstante mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Die Lebensdauern der Resonanzen verhalten sich wie $\tau_n = (1,0 \pm 0,2)n^3$ fs.

In der Abbildung sind ebenfalls die Lebensdauern eingetragen, die sich aus den Modellpotentialrechnungen ergeben. Diese Lebensdauern sind kürzer als die experimentell ermittelten. Da sie keine inelastischen Effekte beinhalten, hätten sie länger als die experimentellen Lebensdauern sein sollen. Neben den Lebensdauern aus dem unveränderten Potential sind daher auch die Lebensdauern eingetragen, die sich ergeben, wenn die Resonanzenergien des Modellpotentials an die experimentellen Energien angepasst werden. Diese Vorhersagen für die Lebensdauern unterscheiden sich nicht signifikant von den experimentellen Ergebnissen. Diese Anpassung beinhaltet lediglich einen einzigen freien Parameter, um die Resonanzenergien aus den Experimenten zu reproduzieren. Für die Lebensdauern wurde keine weitere Anpassung vorgenommen.

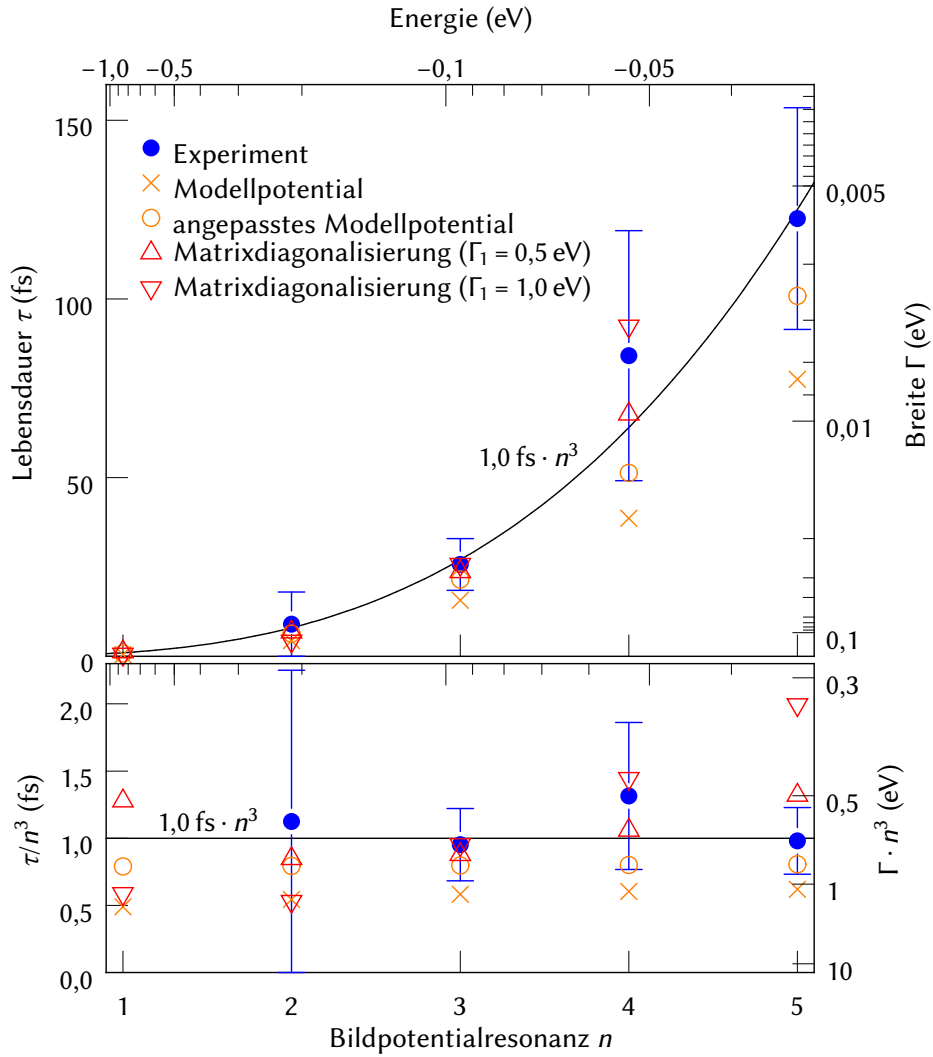


Abbildung 7.6: Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen im Vergleich zu den Werten aus dem Modellpotential und aus den Matrixdiagonalisierungen.

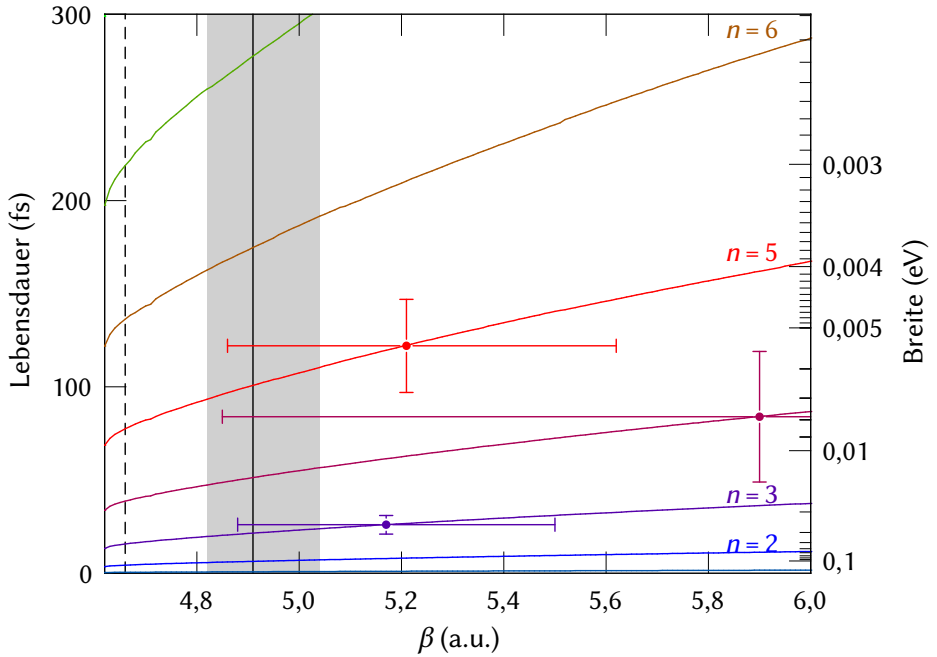


Abbildung 7.7: Veränderungen der berechneten Lebensdauern des Modellpotentials, wenn β variiert wird. Die Linien zeigen die Lebensdauern der jeweils angegebenen Resonanz. Die gestrichelte Senkrechte zeigt das β , welches die Energien von Chulkov u. a. [54] reproduziert. Die durchgezogene Senkrechte markiert das an die experimentellen Energien angepasste β mit dem grau hinterlegtem Fehlerintervall. Punkte markieren gemessene Lebensdauern.

Im Gegensatz zu den Energien reagieren die Lebensdauern der höheren Bildpotentialresonanzen stärker auf Veränderungen des Potentials, wie Abbildung 7.7 zeigt. Die Abbildung zeigt auch, dass ein größeres β gewählt werden würde, wenn man den Parameter an die Lebensdauern anpassen würde. Trotzdem ist der gewählte Wert mit den gemessenen Lebensdauern vereinbar.

Um die Lebensdauern zu ermitteln, wurde in Abschnitt 5.5 ein exponentieller Zerfall an die Messdaten angepasst, der von einer Autokorrelationskurve überlagert wird. Die gemessenen zeitabhängigen Spektren lassen sich aber auch mit Hilfe der optischen Blochgleichungen simulieren. Dazu wird den Bildpotentialzuständen eine T_1 - und eine T_2^* -Zeit zugeordnet. Das Kontinuum der

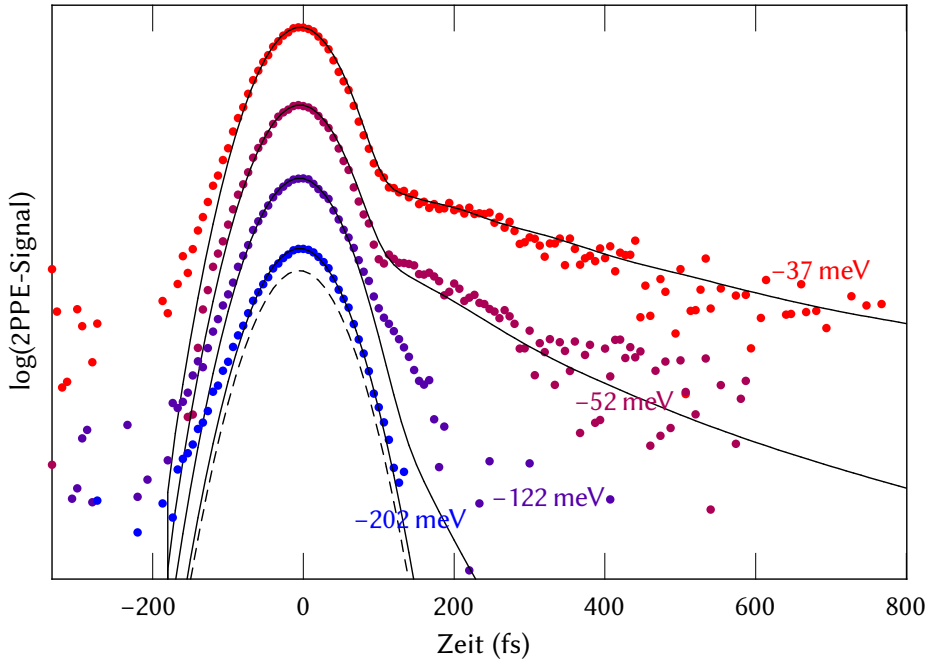


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen den Messdaten zeitabhängiger Messungen (Punkte) und mittels der optischen Bloch-Gleichungen berechneten 2PPE-Signalverläufen (Linien). Energien und Lebensdauern dafür stammen aus dem angepassten Modellpotential, dessen Parameter an die experimentell gefundenen Resonanzenergien angepasst sind. Die Energien der abgefragten unbesetzten Zustände sind bei den jeweiligen Signalverläufen angegeben. Kurven für unterschiedliche Energien wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben. Die gestrichelte Kurve zeigt die Kreuzkorrelation.

Volumenzustände wird vernachlässigt. Für die in Abbildung 7.8 gezeigten Rechnungen wurden die Energien und Lebensdauern (T_1 -Zeiten) aus dem angepassten Modellpotential für die Zustände verwendet. Zustände bis $n = 10$ wurden berücksichtigt. Die T_2^* -Zeit wurde als doppelt so groß wie die jeweilige T_1 -Zeit angenommen. Die Quadrate der Dipolmatrixelemente sind proportional zu n^{-3} angesetzt.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, obwohl sämtliche Effekte des Kontinuums vernachlässigt wurden. Lediglich der

Verlauf bei -122 meV weicht deutlich von den Messdaten ab. Das Signal aus dem zweiten Emissionsweg über infrarote Anregung und ultraviolette Emission überlagert das Signal aus den Bildpotentialzuständen. Die Intensität des IR+UV-Signals wurde an die Messdaten angepasst, ist aber für alle Energien gleich.

Obwohl das Modellpotential nicht erklären kann, warum die erste Bildpotentialresonanz nicht sichtbar ist, können die daraus gewonnenen Energien und Lebensdauern den zeitabhängigen Signalverlauf gut reproduzieren. Es erscheint jedoch unbefriedigend, für die Erklärung der zeitabhängigen Messungen das Kontinuum der Volumenzustände – und damit den Resonanzcharakter der Bildpotentialzustände – vollständig zu vernachlässigen. Der Hauptzerfallskanal dürfte der elastische Zerfall der Elektronen ins Metall hinein sein und nicht inelastische Prozesse wie Elektron-Loch-Paar-Erzeugung. Die elastischen Prozesse lassen sich mit den in Abschnitt 6.2 vorgestellten Simulationen nachbilden. Die inelastische Lebensdauer von angeregten Elektronen im Volumen des Aluminiums beträgt bei den Energien der Bildpotentialresonanzen etwa 2 bis 5 fs [160]. Dies macht es bei der zweiten Bildpotentialresonanz schwer, zwischen der Lebensdauer der Oberflächenresonanz und der Lebensdauer im Volumen zu unterscheiden. Die anderen Bildpotentialresonanzen haben deutlich längere Lebensdauern, sodass sich hier dieses Problem nicht ergibt.

Die Bildpotentialresonanzen lassen sich aus Bildpotentialzuständen bilden, die an ein Kontinuum koppeln. Die Simulationen so durchzuführen übersteigt aber die Rechenleistung der zur Verfügung stehenden Rechner bei Weitem. Das Kontinuum muss für die korrekte Modellierung den Energiebereich aller Bildpotentialzustände deutlich übertreffen, gleichzeitig muss es dicht genug diskretisiert sein, sodass es gegenüber den am dichtesten liegenden relevanten Bildpotentialzuständen noch als Kontinuum erscheint. Dadurch wären Simulationen mit mehr als 1200 Zuständen nötig. Glücklicherweise lässt sich dieses Problem umgehen, indem der Hamilton-Operator der Zustandsenergien im Vorfeld diagonalisiert wird. Die eigentlichen Rechnungen können sich dann auf ein kleineres Intervall von Eigenenergien beschränken.

Für die Simulationen wurden die ersten 10 Bildpotentialzustände an ein Kontinuum aus 5501 Zuständen zwischen -3 eV und $2,5$ eV gekoppelt. Die Kopplung für den ersten Bildpotentialzustand wurde festgelegt und die weiteren Kopplungen gemäß dem Abstand zum jeweils nächsthöheren Zustand skaliert. Für die Energien aller Zustände wurde Gleichung 7.1 verwendet. Die resultierende Matrix wurde diagonalisiert, um die Energieeigenwerte zu erhalten. Für die Dipolmatrixelemente wurde die gleiche Proportionalität wie für die Kopplungen

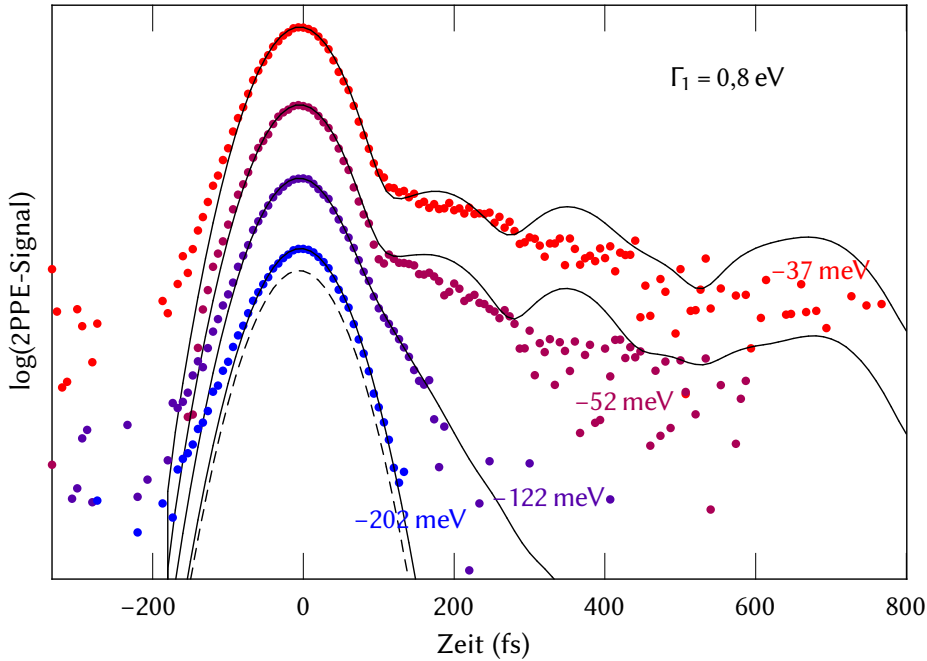


Abbildung 7.9: Simulation des zeitabhängigen 2PPE-Signals ohne phänomenologische Zerfallskonstanten (Linien) im Vergleich zum Experiment (Punkte). Die Energien der abgefragten unbesetzten Zustände sind bei den jeweiligen Signalverläufen angegeben. Sowohl die Photoemission über UV+IR als auch über IR+UV sind berücksichtigt. Die Kopplung der Bildpotentialzustände an das Kontinuum beträgt für den ersten Zustand $\Gamma_1 = 0,8 \text{ eV}$ und skaliert wie der Abstand zum jeweils nächsthöheren Zustand. Die gestrichelte Kurve zeigt die Kreuzkorrelation.

angenommen und auf die Dipolmatrix die gleiche Transformation angewandt, wie sie für die Diagonalisierung nötig war. Für die eigentlichen Simulationen wurde jeweils ein Energieintervall von 150 meV ausgewählt.

Abbildung 7.9 zeigt das Ergebnis dieser Simulation für $\Gamma_1 = 0,8 \text{ eV}$. Die Signale im Experiment oszillieren deutlich weniger als in der Simulationen. Dies deutet darauf hin, dass die Zustände im Experiment dephasieren. Im Gegensatz zu den Blochgleichungen gibt es bei diesen Simulationen keine zusätzliche Dephasierungszeit als Parameter. Das Signal nimmt mit zunehmender Zeitdifferenz

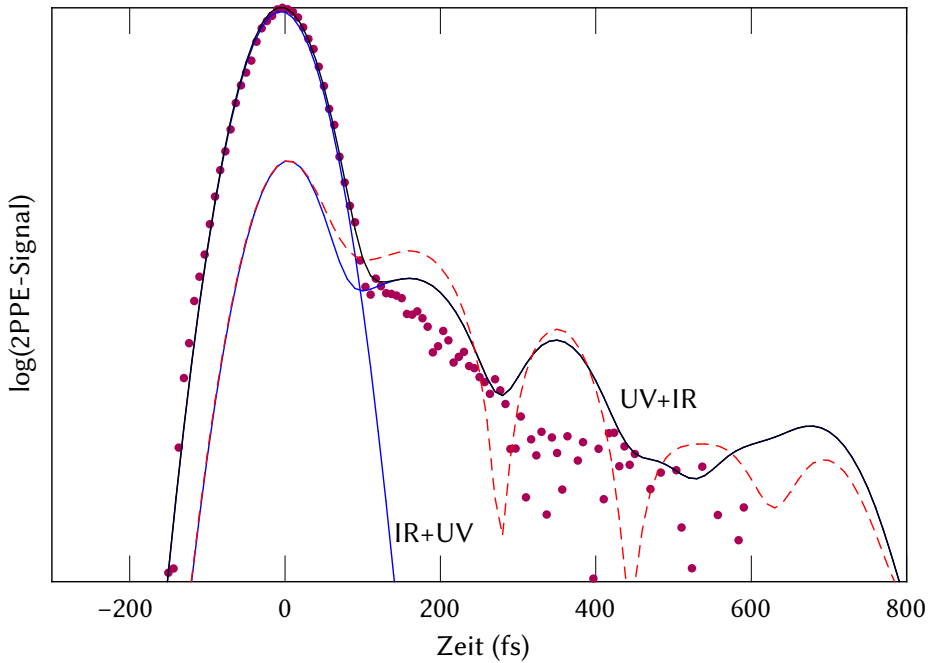


Abbildung 7.10: Zerlegung des simulierten zeitabhängigen 2PPE-Signals in die beiden Emissionswege. Gestrichelt ist das UV+IR-Signal eingezeichnet, das sich ergibt, wenn aus einem diskreten Zustand heraus angeregt wird.

zwischen Anrege- und Abfragepuls ab, weil benachbarte Zustände zunehmend destruktiv interferieren. Eine zusätzlich eingeführte T_2^* -Zeit für die angeregten Zustände verhindert diesen Zerfall, ist hier also so nicht möglich. Eine phänomenologische T_1 -Zeit ließe sich dagegen problemlos einfügen.

Das Kreuzkorrelationssignal, welches den exponentiellen Zerfall überlagert, stammt in diesen Simulationen aus dem alternativen Emissionsweg, bei dem die Elektronen mit dem infraroten Puls angeregt und durch den ultravioletten emittiert werden. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zu den Bloch-Gleichungs-Rechnungen, wo der zweite Emissionsweg nicht berücksichtigt wird. Die Signale beider Emissionswege überlagern sich, wie in Abbildung 7.10 dargestellt. Auch hier wurde die Intensität des IR+UV-Signals an die Messdaten angepasst, ist aber für alle Energien in Abbildung 7.9 gleich.

Abgesehen von den Quantenschwebungen passen die simulierten zeitabhän-

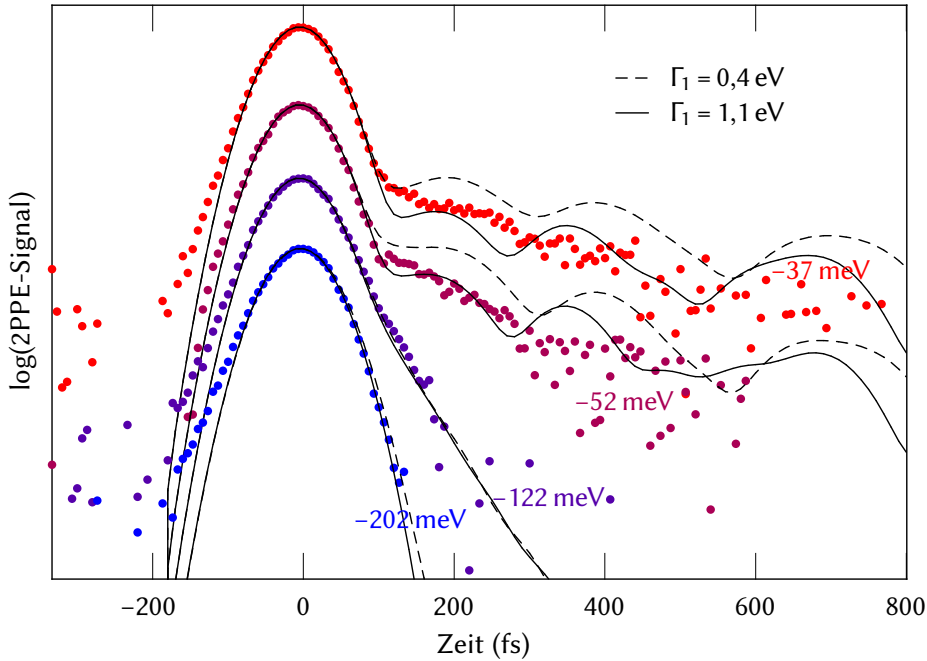


Abbildung 7.11: Simulierte zeitabhängige 2PPE-Signale für die Grenzfälle der Kopplungen. Die Punkte kennzeichnen Messdaten. Das Verhältnis zwischen den beiden möglichen Emissionswegen ist für beide Kopplungen so gewählt, dass die 2PPE-Signale bei -202 meV und -122 meV gut passen.

gigen 2PPE-Spektren aus Abbildung 7.9 sogar besser zu den experimentellen Daten als die mit Blochgleichungen und angepasstem Modellpotential berechneten in Abbildung 7.8. Eine wichtige Rolle bei der Dämpfung der Oszillationen spielt das Kontinuum von Grundzuständen, aus denen heraus angeregt wird. In Abbildung 7.10 ist zum Vergleich das Signal eingezeichnet, das sich bei Anregung aus einem diskreten Grundzustand ergibt. Durch die Interferenz der Elektronen aus verschiedenen Grundzuständen wird die Schwebung deutlich gedämpft.

In Abbildung 7.11 sind Simulationsergebnisse mit den Kopplungsstärken $\Gamma_1 = 0,4 \text{ eV}$ und $\Gamma_1 = 1,1 \text{ eV}$ eingezeichnet. Diese lassen sich nicht mehr mit dem gesamten Datensatz der 2PPE-Messungen vereinbaren. Mit zunehmender Kopplung sinkt die simulierte Signalstärke bei geringen Bindungsenergien weiter ab gegenüber der Signalstärke bei großen Bindungsenergien. Dadurch

lassen sich Messungen bei unterschiedlicher Energie nicht mehr gleichzeitig mit den Simulationen in Einklang bringen. Bei Kopplungen kleiner als $\Gamma_1 = 0,5 \text{ eV}$ passiert das Gegenteil. Die Signalstärke bei kleinen Bindungsenergien wird zu groß verglichen mit der Signalstärke bei großen Bindungsenergien. Außerdem steigen die Lebensdauern der Zustände an. Zu großen Kopplungsstärken hin steigen die Lebensdauern ebenfalls an, aber weniger deutlich. Für die gewählte Skalierung der Kopplungsstärken können also Kopplungen von $\Gamma_1 = 0,5 \text{ eV}$ bis $\Gamma_1 = 1,0 \text{ eV}$ die experimentellen Ergebnisse gut reproduzieren. Die Lebensdauern für die einzelnen Resonanzen in diesen beiden Grenzfällen sind in Abbildung 7.6 eingetragen.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zum ersten Mal konnte in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen werden, dass deutlich getrennte Bildpotentialresonanzen auf einer Aluminiumoberfläche existieren. Auf der (100)-Oberfläche von Aluminium konnten die zweite bis fünfte Bildpotentialresonanz aufgelöst werden. Sowohl ihre Bindungsenergien als auch ihre Lebensdauern konnten bestimmt werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 noch einmal zusammengefasst. Zum Vergleich sind dort auch theoretische Vorhersagen aufgeführt. Die beste Vorhersage liefert das von Chulkov u. a. [54] vorgeschlagene Modellpotential.

Die Bindungsenergien der Bildpotentialresonanzen bilden eine Rydbergserie von Zuständen, die im Rahmen der Messgenauigkeit ohne Quantendefekt auskommt. Die effektive Masse der Elektronen in der zweiten Bildpotentialresonanz wurde auf $1,01 \pm 0,11$ Elektronenmassen bestimmt.

Die Lebensdauern der Resonanzen verhalten sich gemäß $\tau_n = (1,0 \pm 0,2) \text{ fs} \cdot n^3$. Die elastischen Lebensdauern, die sich aus dem Potential von Chulkov u. a. [54] ergeben, sind kürzer als die experimentell beobachteten Lebensdauern. Wenn die Parameter des Potentials an die beobachteten Resonanzenergien angepasst werden, können die daraus ermittelten Lebensdauern die zeitabhängigen Messungen im Rahmen der Bloch-Gleichungen recht gut reproduzieren.

Im Widerspruch zu den gängigen theoretischen Modellen für Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen ist die erste Bildpotentialresonanz auf der (100)-Oberfläche von Aluminium in der Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie nicht sichtbar. Als Erklärung wird die Bildung gefangener Resonanzen (resonance trapping) vorgeschlagen. Diese führt dazu, dass die erste Bildpotentialre-

Tabelle 7.1: Gemessene Energien und Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen auf Al(100) im Vergleich zu theoretischen Vorhersagen. Die mit * markierten Werte sind aus Graphiken abgelesen.

<i>Bindungsenergie (meV)</i>		1	2	3	4	5	6
Quantenzahl n							
Experiment			210,4 ± 4,7	91,2 ± 5,5	56,6 ± 7,8	36,0 ± 9,0	
Experiment Veyan u. a. [19]	200–500						
Modellpot. (Chulkov u. a. [54])	880		230 ± 10	100 ± 10	56 ± 3	36	25
angepasstes Modellpotential	744 ± 26		209,6 ± 5,5	94,7 ± 1,8	53,46 ± 0,80	34,24 ± 0,42	23,78 ± 0,25
Heinrichsmeier u. a. [30]	400						
Eguiluz u. a. [62]	390*		139*	85*	51*		
Radny [65]	590		170	74			
Finocchi u. a. [70]	950		250				
Jurczyszyn und Steslicka [73]	800		272*	106*	63*		
Nekovee und Inglesfield [186]	624*		156*	72*	44*	32*	
<i>Lebensdauer (fs)</i>							
Quantenzahl n		1	2	3	4	5	6
Experiment			9 ± 9	26 ± 5	84 ± 35	122 ± 25	
Modellpotential	0,49		4,35	15,7	38,6	77,5	136
angepasstes Modellpotential	0,79 ^{+0,13} _{-0,10}		6,36 ^{+0,83} _{-0,62}	21,5 ^{+2,4} _{-1,9}	51,3 ^{+5,4} _{-4,0}	100,8 ^{+9,6} _{-7,5}	175 ⁺¹⁷ ₋₁₂
Matrixdiagonalisierung	0,59–1,28		4,24–6,78	22,2–25,7	67,8–92,4	165–249	363–581

sonanz als einzige sehr breit wird und kann damit ihr Fehlen in den Spektren erklären. Gleichzeitig entsteht eine Asymmetrie zwischen den Energien ober- und unterhalb der Resonanzserie in energieabhängigen Spektren, die ebenfalls beobachtet wird. Bei Kopplungsstärken zwischen 0,5 und 1,0 eV für die erste Bildpotentialresonanz werden die zeitabhängigen Messungen durch den elastischen Zerfall der Elektronen in das Zustandskontinuum im Metallvolumen gut reproduziert.

7.4.1 Ausblick

Die vorgeschlagene Erklärung, warum die erste Bildpotentialresonanz nicht beobachtet wird, lässt sich experimentell überprüfen. Dazu sollten die Bildpotentialresonanzen durch eine Edelgasschicht von der Oberfläche entkoppelt werden. Dies sollte dazu führen, dass die Asymmetrie geringer wird. Gleichzeitig sollte die erste Bildpotentialresonanz schwächer unterdrückt werden und könnte damit beobachtbar werden.

Vorarbeiten zur Argonadsorption auf Aluminium wurden bereits durchgeführt. Weil sich in der Probe durch die bisher verwendete Aufhängung Stufen gebildet haben, hat Zimmermann [125] einen neuen Aluminium-Einkristall für weitere Experimente vorbereitet. Messungen an der edelgasbedeckten Aluminiumoberfläche stellen eine große experimentelle Herausforderung dar, weil das Signal dadurch noch kleiner werden wird. Die bisherigen Ergebnisse nähren aber die Hoffnung, dass auch diese Messungen gelingen könnten.

Danksagungen

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Höfer für das in mich gesetzte Vertrauen. Er ermöglichte es mir, meine Doktorarbeit unter exzellenten Forschungsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Ich danke ihm auch für seine Betreuung, die aufschlussreichen Diskussionen und seinen hohen Anspruch an wissenschaftliche Arbeit, wovon ich sehr profitieren konnte.

Während meiner Doktorarbeit wurde ich von zahlreichen weiteren Leuten unterstützt, denen ich herzlich danke. Nico Armbrust machte mich mit der SHG-Kammer und dem Labor vertraut. Bei den ersten 2PPE-Messungen half mir Manuel Marks, der mich auch in den experimentellen Aufbau der ZAPES-II-Kammer einführte. Bei technischen Anliegen und Problemen im Labor war Manfred Preis eine unverzichtbare tatkräftige Hilfe. Jens Gütde hatte stets ein offenes Ohr bei Problemen und stand mit Rat und Tat zur Seite. Auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik danke ich für ihre Zeit, Kommentare, Hilfe und natürlich das besondere Niveau ihres Humors.

Bei allen Fragen rund um die Theorie zum Fano-Effekt und gefangenen Anregungen konnte mir Peter Thomas stets weiterhelfen. Unsere Gespräche waren für mich immer sehr motivierend und erkenntnisreich. Auch für sein kontinuierliches Interesse an meiner Arbeit und seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen, danke ich ihm. Für ihre Unterstützung danke ich auch unseren Sekretärinnen, der Wirtschaftsverwaltung, dem Elektroniklabor, der feinmechanischen Werkstatt und dem IT-Service.

Finanziell unterstützt wurde ich durch ein Stipendium des europäischen Graduiertenkollegs *Electron-Electron Interactions in Solids* (International Research Training Group 790), an dem die Philipps-Universität Marburg, die Technische Universität Budapest und die Ungarische Akademie der Wissenschaften beteiligt sind. Das Graduiertenkolleg wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem ungarischen Nationalen Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok, OTKA) finanziert.

Diese Arbeit wäre auch nicht ohne die Unterstützung zahlreicher Menschen

Danksagungen

außerhalb dieser Universität möglich gewesen. Zu allererst bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mich nicht nur durch das Studium gebracht haben, sondern auch während der Doktorarbeit stets für mich da waren. Meiner Frau Theresa danke ich für ihre bedingungslose Liebe und Unterstützung und dafür, dass sie nicht nur die vielen Nacht-, Wochenend- und Feiertagschichten toleriert hat, sondern mich in diesen Zeiten auch immer wieder mit Essen und Trinken versorgte. Für zusätzliches Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Wolfram Schult, Theresa Winter, Thorsten Hornung und Miriam Hornung.

Wissenschaftlicher Werdegang

- 1981 Geboren in Hamburg
- 1993–1998 *Gymnasium Winsen*, Winsen (Luhe)
- 1998–1999 *Galt Union High School*, Kalifornien, USA.
Abschluss: High School Diploma
- 1999–2001 *Gymnasium Winsen*, Winsen (Luhe). Abschluss: Abitur
- 2001–2002 Zivildienst
- 2002–2004 *Universität Hamburg*. Physikstudium
- 2004–2005 *Uppsala Universitet*, Schweden. Physikstudium
- 2005–2007 *Universität Hamburg*. Abschluss: Physik-Diplom
- 2007–2011 *Philipps-Universität Marburg*. Doktorarbeit

Stipendien

- 2003–2007 *Studienstiftung des deutschen Volkes*
- 2008–2011 Graduiertenkolleg *Electron-Electron Interactions in Solids*

Veröffentlichungen

Die meisten bisherigen Veröffentlichungen des Autors erschienen unter dem Namen *Matthias Schult*.

- SCHULT, Matthias: *Development of a Pellet Tracking System*, Uppsala Universität, Projektarbeit, 2005
- SCHULT, Matthias: *Theoretische Untersuchung multipolarer Systeme für den Einsatz als Speichermedium*, Universität Hamburg, Diplomarbeit, März 2007
- SCHULT, Matthias ; MIKUSZEIT, Nikolai ; VEDMEDENKO, Elena Y. ; WIESENDANGER, Roland: Multipole moments of general ellipsoids with two polarized domains. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 40 (2007), November, S. 14791–14802. – DOI 10.1088/1751-8113/40/49/012

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- SCHULT, Matthias ; MIKUSZEIT, Nikolai ; VEDMEDENKO, Elena Y. ; WIESENDANGER, Roland: *Magnetic ordering in 2 dimensional arrays of polarized particles with higher order multipole moments*. Berlin : Frühjahrstagung der DPG, 25. Februar 2008. – Vortrag
- MIKUSZEIT, Nikolai ; SCHULT, Matthias ; VEDMEDENKO, Elena Y. ; WIESENDANGER, Roland: *Analytic formulae for multipole moments of general ellipsoids, elliptic cylinders and prisms*. Berlin : Frühjahrstagung der DPG, 26. Februar 2008. – Poster
- SCHULT, Matthias: *The Fano Effect at Image-Potential Resonances*. Riezlern, Österreich : Seminar des Graduiertenkollegs Electron-Electron Interactions in Solids, 25. August 2008. – Vortrag

Veröffentlichungen

- SCHULT, Matthias: *Dynamics of Image Potential Resonances*. Ráckeve, Ungarn : Seminar des Graduiertenkollegs Electron-Electron Interactions in Solids, 6. April 2009. – Vortrag
- SCHULT, Matthias ; MARKS, Manuel ; GÜDDE, Jens ; HÖFER, Ulrich: *Image-Potential Resonances on Al(100)*. Regensburg : Frühjahrstagung der DPG, 22. März 2010. – Vortrag
- WINTER, Matthias: *Image-Potential Resonances on Al(100)*. Riezlern, Österreich : Seminar des Graduiertenkollegs Electron-Electron Interactions in Solids, 3. September 2010. – Vortrag

Literaturverzeichnis

- [1] BJÖRKSTÉN, Ulrika ; ALL, Fredrik (Hrsg.): *Pressemitteilung: Der Nobelpreis für Chemie 2007*. Version: 10. Oktober 2007. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/press-ty.html, Abruf: 29. April 2011
- [2] ALL, Fredrik ; HUSS, Erik (Hrsg.): *Pressmeddelande: Nobelpriset i fysik 2010*. Version: 5. Oktober 2010. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press-sv.html, Abruf: 29. April 2011
- [3] ZHU, X.-Y.: Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces: implications for molecule-based electronics. In: *Surface Science Reports* 56 (2004), November, Nr. 1-2, 1–83. – DOI 10.1016/j.surfrep.2004.09.002
- [4] FÖHLISCH, A. ; FEULNER, P. ; HENNIES, F. ; FINK, A. ; MENZEL, D. ; SANCHEZ-PORTAL, D. ; ECHENIQUE, P. M. ; WURTH, W.: Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain. In: *Nature* 436 (2005), 21. Juli, Nr. 7049, S. 373–376. – DOI 10.1038/nature03833
- [5] HÖFER, U. ; SHUMAY, I. L. ; REUß, Ch. ; THOMANN, U. ; WALLAUER, W. ; FAUSTER, Th.: Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces. In: *Science* 277 (1997), Nr. 5331, 1480–1482. – DOI 10.1126/science.277.5331.1480
- [6] ECHENIQUE, P. M. ; PENDRY, J. B.: The existence and detection of Rydberg states at surfaces. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 11 (1978), Mai, Nr. 10, 2065. – DOI 10.1088/0022--3719/11/10/017
- [7] FAUSTER, T. ; STEINMANN, W.: Photonic Probes of Surfaces. In: HALEVI, P. (Hrsg.): *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research* Bd. 2. Amsterdam : North-Holland, 1995, S. 347–411

- [8] FANO, U.: Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. In: *Il Nuovo Cimento* 12 (1935), S. 154–161. – DOI 10.1007/BF02958288
- [9] FANO, U.: Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. In: *Physical Review* 124 (1961), Dezember, Nr. 6, S. 1866–1878. – DOI 10.1103/PhysRev.124.1866
- [10] BEUTLER, H.: Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P_{3/2}^0$ und $^2P_{1/2}^0$. In: *Zeitschrift für Physik* 93 (1935), S. 177–196. – DOI 10.1007/BF01365116
- [11] PERSSON, E. ; ROTTER, I. ; STÖCKMANN, H.-J. ; BARTH, M.: Observation of Resonance Trapping in an Open Microwave Cavity. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), September, Nr. 12, S. 2478–2481. – DOI 10.1103/PhysRevLett.85.2478
- [12] CONNERADE, J.-P. ; LANE, A. M.: Interacting resonances in atomic spectroscopy. In: *Reports on Progress in Physics* 51 (1988), November, Nr. 11, 1439. – DOI 10.1088/0034-4885/51/11/002
- [13] GÜDDE, J. ; BERTHOLD, W. ; HÖFER, U.: Dynamics of Electronic Transfer Processes at Metal/Insulator Interfaces. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), Nr. 10, 4261–4280. – DOI 10.1021/cr050171s
- [14] DAMM, A. ; SCHUBERT, K. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Observation of the transition from image-potential states to resonances on argon-covered Cu(111) and Ag(111) by time-resolved two-photon photoemission. In: *Physical Review B* 80 (2009), November, Nr. 20, S. 205425. – DOI 10.1103/PhysRevB.80.205425
- [15] SCHUBERT, K. ; DAMM, A. ; BERTHOLD, W. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U. ; CHULKOV, E. V. ; ECHENIQUE, P. M.: *Momentum-Resolved Electron Dynamics in Image-Potential States on clean and rare-gas covered Ag(111), Cu(111) and Cu(100)*. – unveröffentlicht
- [16] MARKS, M. ; SCHUBERT, K. ; SCHWALB, C. H. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: *Quantum-beat Spectroscopy of Image-potential Resonances*. – unveröffentlicht

- [17] LINDGREN, S. Å. ; WALLDÉN, L.: Resonant bound states for simple metal surfaces. In: *Physical Review B* 40 (1989), Dezember, Nr. 17, S. 11546–11548. – DOI 10.1103/PhysRevB.40.11546
- [18] FRATESI, G. ; BRIVIO, G. P. ; RINKE, P. ; GODBY, R. W.: Image resonance in the many-body density of states at a metal surface. In: *Physical Review B* 68 (2003), November, Nr. 19, S. 195404. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.195404
- [19] VEYAN, J. F. ; IBÁÑEZ, W. ; BARTYNSKI, R. A. ; VARGAS, P. ; HÄBERLE, P.: Inverse photoemission spectroscopy of Al(100). In: *Physical Review B* 71 (2005), April, Nr. 15, S. 155416. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.155416
- [20] HESKETT, D. ; FRANK, K.-H. ; KOCH, E. E. ; FREUND, H.-J.: Unoccupied electron band structure of Na overlayers on Al(111). In: *Physical Review B* 36 (1987), Juli, Nr. 2, S. 1276–1279. – DOI 10.1103/PhysRevB.36.1276
- [21] YANG, S. ; BARTYNSKI, R. A. ; KOCHANSKI, G. P. ; PAPADIA, S. ; FONDÉN, T. ; PERSSON, M.: Surface barrier resonances on a simple metal. In: *Physical Review Letters* 70 (1993), Februar, Nr. 6, S. 849–852. – DOI 10.1103/PhysRevLett.70.849. – Erratum [22]
- [22] YANG, S. ; BARTYNSKI, R. A. ; KOCHANSKI, G. P. ; PAPADIA, S. ; FONDÉN, T. ; PERSSON, M.: Erratum zu [21]. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), August, Nr. 7, S. 1424. – DOI 10.1103/PhysRevLett.75.1424
- [23] BULOVIĆ, V. ; QUINIOU, B. ; OSGOOD, R. M. Jr.: Image-potential-induced resonance on Al(111) observed by two-photon photoemission spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12 (1994), Nr. 4, 2201–2204. – DOI 10.1116/1.579114
- [24] MAYER, D. ; DRBOB: *Cubic, face-centered crystal structure*. Abbildung. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic,_face-centered.png. Version: Mai 2004. – Lizenz: Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>, 171 2nd Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA
- [25] MAYER, D. ; DRBOB: *Cubic, body-centered crystal structure*. Abbildung. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-body-centered.png>. Version: Mai 2004. – Lizenz: Creative Commons Attribution ShareAlike

3.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>, 171 2nd Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA

- [26] INDUCTIVELOAD: *A diagram of the first Brillouin zone of a face-centred cubic (FCC) lattice, with points of high symmetry marked.* Abbildung. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin_Zone_\(1st,_FCC\).svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin_Zone_(1st,_FCC).svg). Version: Mai 2008. – Gemeinfrei
- [27] BOUCKAERT, L. P. ; SMOLUCHOWSKI, R. ; WIGNER, E.: Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. In: *Physical Review* 50 (1936), Juli, Nr. 1, S. 58–67
- [28] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M.: Electronic structure of the Al(001) surface with adsorbed Na halfmonolayer. In: *Surface Science* 215 (1989), Mai, Nr. 3, 385–393. – DOI 10.1016/0039--6028(89)90268--9
- [29] HEINRICHSMEIER, M. ; FLESZAR, A. ; EGUILUZ, A. G.: LDA calculation of the surface states on the (001), (110), and (111) surfaces of aluminum. In: *Surface Science* 285 (1993), April, Nr. 1-2, 129–141. – DOI 10.1016/0039--6028(93)90921--6
- [30] HEINRICHSMEIER, M. ; FLESZAR, A. ; HANKE, W. ; EGUILUZ, A. G.: Nonlocal density-functional calculations of the surface electronic structure of metals: Application to aluminum and palladium. In: *Physical Review B* 57 (1998), Juni, Nr. 23, S. 14974–14982. – DOI 10.1103/PhysRevB.57.14974
- [31] WÜRDE, K. ; MAZUR, A. ; POLLMANN, J.: Electronic Structure of Aluminum Surfaces. Results from Empirical Tight-Binding Scattering Theory. In: *physica status solidi (b)* 179 (1993), Nr. 2, S. 399–410. – DOI 10.1002/pssb.2221790215
- [32] LEVINSON, H. J. ; GREUTER, F. ; PLUMMER, E. W.: Experimental band structure of aluminum. In: *Physical Review B* 27 (1983), Januar, Nr. 2, S. 727–747. – DOI 10.1103/PhysRevB.27.727
- [33] FEYNMAN, Richard P. ; LEIGHTON, Robert B. ; SANDS, Matthew: *The Feynman Lectures on Physics*. Bd. II. Reading, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1964

- [34] COLE, M. W. ; COHEN, M. H.: Image-Potential-Induced Surface Bands in Insulators. In: *Physical Review Letters* 23 (1969), November, Nr. 21, S. 1238–1241. – DOI 10.1103/PhysRevLett.23.1238
- [35] SCHOENLEIN, R. W. ; FUJIMOTO, J. G. ; EESLEY, G. L. ; CAPEHART, T. W.: Femtosecond Studies of Image-Potential Dynamics in Metals. In: *Physical Review Letters* 61 (1988), November, Nr. 22, S. 2596–2599. – DOI 10.1103/PhysRevLett.61.2596
- [36] FAUSTER, T. ; WEINELT, M. ; HÖFER, U.: Quasi-elastic scattering of electrons in image-potential states. In: *Progress in Surface Science* 82 (2007), Nr. 4-6, 224–243. – DOI 10.1016/j.progsurf.2007.03.007
- [37] ECHENIQUE, P. M. ; BERNDT, R. ; CHULKOV, E. V. ; FAUSTER, Th. ; GOLDMANN, A. ; HÖFER, U.: Decay of electronic excitations at metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 52 (2004), Nr. 7-8, 219–317. – DOI 10.1016/j.surfrep.2004.02.002
- [38] HÖFER, U.: Self-Trapping of Electrons at Surfaces. In: *Science* 279 (1998), Nr. 5348, 190–191. – DOI 10.1126/science.279.5348.190
- [39] ECHENIQUE, P. M. ; PITARKE, J. M. ; CHULKOV, E. V. ; RUBIO, A.: Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals. In: *Chemical Physics* 251 (2000), Nr. 1-3, 1–35. – DOI 10.1016/S0301--0104(99)00313--4
- [40] BERTHOLD, W. ; HÖFER, U. ; FEULNER, P. ; CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Momentum-Resolved Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100). In: *Physical Review Letters* 88 (2002), Januar, Nr. 5, S. 056805. – DOI 10.1103/PhysRevLett.88.056805
- [41] GÜDDE, J. ; ROHLEDER, M. ; MEIER, T. ; KOCH, S. W. ; HÖFER, U.: Time-Resolved Investigation of Coherently Controlled Electric Currents at a Metal Surface. In: *Science* 318 (2007), Nr. 5854, 1287–1291. – DOI 10.1126/science.1146764
- [42] GÜDDE, J. ; ROHLEDER, M. ; MEIER, T. ; KOCH, S. W. ; HÖFER, U.: Coherently controlled electrical currents at surfaces. In: BOVENSIEPEN, U. (Hrsg.) ; PETEK, H. (Hrsg.) ; WOLF, M. (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces* Bd. 1. Weinheim : Wiley-VCH, 2010, S. 579

- [43] WEINELT, M. ; REUSS, C. ; KUTSCHERA, M. ; THOMANN, U. ; SHUMAY, I. L. ; FAUSTER, T. ; HÖFER, U. ; THEILMANN, F. ; GOLDMANN, A.: Decay and dephasing of image-potential states due to surface defects and disorder. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 68 (1999), 377–381. – DOI 10.1007/s003400050635
- [44] BERTHOLD, W. ; REBENTROST, F. ; FEULNER, P. ; HÖFER, U.: Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100). In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 78 (2004), Januar, 131–140. – DOI 10.1007/s00339--003--2310--6
- [45] GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Dynamics of electronic states at metal/insulator interfaces. In: BOVENSIEPEN, U. (Hrsg.) ; PETEK, H. (Hrsg.) ; WOLF, M. (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces* Bd. 1. Weinheim : Wiley-VCH, 2010, S. 99
- [46] ROHLEDER, M. ; BERTHOLD, W. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Time-Resolved Two-Photon Photoemission of Buried Interface States in *Ar/Cu(100)*. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Januar, Nr. 1, S. 017401. – DOI 10.1103/PhysRevLett.94.017401
- [47] SCHWALB, C. H. ; SACHS, S. ; MARKS, M. ; SCHÖLL, A. ; REINERT, F. ; UMBACH, E. ; HÖFER, U.: Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), September, Nr. 14, S. 146801. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.146801
- [48] KLAMROTH, Tillmann ; SAALFRANK, Peter ; HÖFER, Ulrich: Open-system density-matrix approach to image-potential dynamics of electrons at Cu(100): Energy- and time-resolved two-photon photoemission spectra. In: *Physical Review B* 64 (2001), Juni, Nr. 3, S. 035420. – DOI 10.1103/PhysRevB.64.035420
- [49] PENDRY, J.B. ; GURMAN, S.J.: Theory of surface states: General criteria for their existence. In: *Surface Science* 49 (1975), Nr. 1, 87–105. – DOI 10.1016/0039--6028(75)90330--1
- [50] ECHENIQUE, P.M. ; PENDRY, J.B.: Theory of image states at metal surfaces. In: *Progress in Surface Science* 32 (1989), Nr. 2, 111–159. – DOI 10.1016/0079--6816(89)90015--4

- [51] ECHENIQUE, PM ; PITARKE, JM ; CHULKOV, E ; SILKIN, VM: Image-potential-induced states at metal surfaces. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 126 (2002), Oktober, Nr. 1-3, S. 163–175
- [52] MCRAE, E.G. ; KANE, M.L.: Calculations on the effect of the surface potential barrier in LEED. In: *Surface Science* 108 (1981), Nr. 3, S. 435–445. – DOI 10.1016/0039--6028(81)90559--8
- [53] SHOCKLEY, W.: On the Surface States Associated with a Periodic Potential. In: *Physical Review* 56 (1939), August, Nr. 4, S. 317–323. – DOI 10.1103/PhysRev.56.317
- [54] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. In: *Surface Science* 437 (1999), Nr. 3, 330–352. – DOI 10.1016/S0039--6028(99)00668--8
- [55] LINDSTROM, C. D. ; QUINN, D. ; ZHU, X.-Y.: Using image resonances to probe molecular conduction at the n-heptane/Au(111) interface. In: *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005), März, Nr. 12, 124714. – DOI 10.1063/1.1873632
- [56] LINDSTROM, C. D. ; MUNTWILER, M. ; ZHU, X.-Y.: Electron Dynamics at Polyacene/Au(111) Interfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007), Nr. 24, 6913–6920. – DOI 10.1021/jp0662505
- [57] BORISOV, A. G. ; CHULKOV, E. V. ; ECHENIQUE, P. M.: Lifetimes of the image-state resonances at metal surfaces. In: *Physical Review B* 73 (2006), Februar, Nr. 7, S. 073402. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.073402
- [58] JENNINGS, P. J. ; JONES, R. O. ; WEINERT, M.: Surface barrier for electrons in metals. In: *Physical Review B* 37 (1988), APR 15, Nr. 11, S. 6113–6120. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.6113
- [59] BARDEEN, J.: Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer. In: *Physical Review* 49 (1936), Mai, Nr. 9, S. 653–663. – DOI 10.1103/PhysRev.49.653
- [60] CUTLER, P. H. ; DAVIS, J. C.: Reflection and transmission of electrons through surface potential barriers. In: *Surface Science* 1 (1964), Nr. 2, S. 194–212. – DOI 10.1016/0039--6028(64)90027--5

- [61] CUTLER, P. H. ; GIBBONS, J. J.: Model for the Surface Potential Barrier and the Periodic Deviations in the Schottky Effect. In: *Physical Review* 111 (1958), Juli, Nr. 2, S. 394–402. – DOI 10.1103/PhysRev.111.394
- [62] EGUILUZ, A. G. ; HEINRICHSMEIER, M. ; FLESZAR, A. ; HANKE, W.: First-principles evaluation of the surface barrier for a Kohn-Sham electron at a metal surface. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), März, Nr. 9, S. 1359–1362. – DOI 10.1103/PhysRevLett.68.1359
- [63] JURETSCHKE, H. J.: Exchange Potential in the Surface Region of a Free-Electron Metal. In: *Physical Review* 92 (1953), Dezember, Nr. 5, S. 1140–1144. – DOI 10.1103/PhysRev.92.1140
- [64] JURCZYSZYN, L.: The resonance image states at the (111) surface of fcc metals. In: *Surface Science* 247 (1991), Nr. 2-3, 158–167. – DOI 10.1016/0039--6028(91)90122--9
- [65] RADNY, Marian: Image induced surface resonance of clean (001) and (111) surface of aluminium. In: *Surface Science* 231 (1990), Nr. 1-2, S. 43–51. – DOI 10.1016/0039--6028(90)90689--6. – Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Surface Physics Piechowice, Poland, 22-27 May 1989
- [66] SMITH, N. V.: Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps. In: *Physical Review B* 32 (1985), September, Nr. 6, S. 3549–3555. – DOI 10.1103/PhysRevB.32.3549
- [67] WEINERT, M. ; HULBERT, S. L. ; JOHNSON, P. D.: Image Planes and Surface States. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), November, Nr. 19, S. 2055–2058. – DOI 10.1103/PhysRevLett.55.2055
- [68] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Image potential states on lithium, copper and silver surfaces. In: *Surface Science* 391 (1997), Nr. 1-3, L1217–L1223. – DOI 10.1016/S0039--6028(97)00653--5
- [69] RADNY, M.: Diffraction effects and image induced surface resonances for simple metal surfaces. In: *Surface Science* 247 (1991), Nr. 2-3, S. 143–152. – DOI 10.1016/0039--6028(91)90120--H

- [70] FINOCCHI, F. ; BERTONI, C. M. ; OSSICINI, S.: Simple metal surfaces and image potential states. In: *Vacuum* 41 (1990), Nr. 1-3, S. 535–537. – DOI 10.1016/0042--207X(90)90408--Q. – Surface Science Section, Selected Proceedings of the 7th International Conference on Solid Surfaces
- [71] HULBERT, S. L. ; JOHNSON, P. D. ; WEINERT, M. ; GARRETT, R. F.: Unoccupied surface states on Cu(001): A comparison of experiment and theory. In: *Physical Review B* 33 (1986), Januar, Nr. 2, S. 760–764. – DOI 10.1103/PhysRevB.33.760
- [72] JURCZYSZYN, L. ; STESLICKA, M.: Barrier-resonance states in an external electric field. In: *Surface Science* 266 (1992), Nr. 1-3, S. 141–144. – DOI 10.1016/0039--6028(92)91011--Y
- [73] JURCZYSZYN, L. ; STESLICKA, M.: A new approach to the study of electronic properties of image resonances at clean and Na-covered Al(001) surfaces. In: *Surface Science* 376 (1997), Nr. 1-3, S. L424–L428. – DOI 10.1016/S0039--6028(96)01567--1
- [74] ECHENIQUE, P. M. ; FLORES, F. ; SOLS, F.: Lifetime of Image Surface States. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), November, Nr. 21, S. 2348–2350. – DOI 10.1103/PhysRevLett.55.2348
- [75] CHULKOV, E. V. ; SARRÍA, I. ; SILKIN, V. M. ; PITARKE, J. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Lifetimes of Image-Potential States on Copper Surfaces. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Juni, Nr. 22, S. 4947–4950. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.4947
- [76] BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Lifetime of excited electronic states at surfaces: Comparison between the alkali/Cu(111) systems. In: *Physical Review B* 65 (2002), Juni, Nr. 23, S. 235434. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.235434
- [77] SHUMAY, I. L. ; HÖFER, U. ; REUB, Ch. ; THOMANN, U. ; WALLAUER, W. ; FAUSTER, Th.: Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission. In: *Physical Review B* 58 (1998), November, Nr. 20, S. 13974–13981. – DOI 10.1103/PhysRevB.58.13974

- [78] GARCÍA-LEKUE, A. ; PITARKE, J. M. ; CHULKOV, E. V. ; LIEBSCH, A. ; ECHENIQUE, P. M.: Role of Surface Plasmons in the Decay of Image-Potential States on Silver Surfaces. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), August, Nr. 9, S. 096401. – DOI 10.1103/PhysRevLett.89.096401
- [79] HÖFER, U.: Time-resolved coherent spectroscopy of surface states. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 68 (1999), 383–392. – DOI 10.1007/s003400050636
- [80] CHULKOV, E. V. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; SÁNCHEZ-PORTAL, D. ; SILKIN, V. M. ; ZHUKOV, V. P. ; ECHENIQUE, P. M.: Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), Nr. 10, 4160–4206. – DOI 10.1021/cr050166o
- [81] MEIER, T. ; THOMAS, P. ; KOCH, S. W.: *Coherent Semiconductor Optics*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2007
- [82] FEYNMAN, R. P. ; VERNON, F. L. JR. ; HELLWARTH, R. W.: Geometrical Representation of the Schrödinger Equation for Solving Maser Problems. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), Nr. 1, S. 49–52. – DOI 10.1063/1.1722572
- [83] JØRGENSEN, S. ; RATNER, M. A. ; MIKKELSEN, K. V.: Time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of image potential states: A phenomenological approach. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 9, 4314–4321. – DOI 10.1063/1.1388625
- [84] ALICKI, R. ; LENDI, K.: *Lecture notes in physics*. Bd. 286: *Quantum dynamical semigroups and applications*. Berlin : Springer-Verlag, 1987. – ISBN 3–540–18276–4
- [85] GLUTSCH, S.: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Bd. 141: *Excitons in Low-Dimensional Semiconductors*. Berlin : Springer-Verlag, 2004. – ISBN 978–3–642–05781–6
- [86] GLUTSCH, S.: Optical absorption of the Fano model: General case of many resonances and many continua. In: *Physical Review B* 66 (2002), August, Nr. 7, S. 075310. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.075310

- [87] SHORE, Bruce W.: Scattering Theory of Absorption-Line Profiles and Refractivity. In: *Reviews of Modern Physics* 39 (1967), April, Nr. 2, S. 439–462. – DOI 10.1103/RevModPhys.39.439
- [88] PERSSON, E. ; GORIN, T. ; ROTTER, I.: Decay rates of resonance states at high level density. In: *Physical Review E* 54 (1996), Oktober, Nr. 4, S. 3339–3351. – DOI 10.1103/PhysRevE.54.3339
- [89] MOLDAUER, P. A.: Statistical Theory of Intermediate Resonances. In: *Physical Review Letters* 18 (1967), Februar, Nr. 7, S. 249–252. – DOI 10.1103/PhysRevLett.18.249
- [90] PERSSON, E. ; GORIN, T. ; ROTTER, I.: Resonance trapping and saturation of decay widths. In: *Physical Review E* 58 (1998), August, Nr. 2, S. 1334–1345. – DOI 10.1103/PhysRevE.58.1334
- [91] JUNG, C. ; MÜLLER, M. ; ROTTER, I.: Phase transitions in open quantum systems. In: *Physical Review E* 60 (1999), Juli, Nr. 1, S. 114–131. – DOI 10.1103/PhysRevE.60.114
- [92] ROTTER, I.: Resonance Trapping and Dynamical Phase Transitions. In: *International Journal of Theoretical Physics* 50 (2011), 1066–1070. – DOI 10.1007/s10773--010--0532--x
- [93] BOKOR, J.: Ultrafast Dynamics at Semiconductor and Metal Surfaces. In: *Science* 246 (1989), Nr. 4934, 1130–1134. – DOI 10.1126/science.246.4934.1130
- [94] GIESEN, K. ; HAGE, F. ; HIMPEL, F. J. ; RIESS, H. J. ; STEINMANN, W. ; SMITH, N. V.: Effective mass of image-potential states. In: *Physical Review B* 35 (1987), Januar, Nr. 3, S. 975–978. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.975
- [95] GOLDMANN, A. ; DONATH, M. ; ALTMANN, W. ; DOSE, V.: Momentum-resolved inverse photoemission study of nickel surfaces. In: *Physical Review B* 32 (1985), Juli, Nr. 2, S. 837–850. – DOI 10.1103/PhysRevB.32.837
- [96] WAGNER, C. D. ; RIGGS, W. M. ; DAVIS, L. E. ; MOULDER, J. F. ; MUILENBERG, G. E. (Hrsg.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1. Eden Prairie, Minnesota, USA : Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979

- [97] AUGER, P.: Sur L'effet Photoélectrique Composé. In: *Journal de Physique et Le Radium* 6 (1925), S. 205–208
- [98] OURA, K. ; LIFSHITS, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V. ; KATAYAMA, M.: *Surface Science*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2003. – ISBN 3–540–00545–5
- [99] HOFFMAN, A. ; MANIV, Ts. ; FOLMAN, M.: Auger and XP spectra of oxygen adsorbed on Al(100), relaxation energies and the nature of the adsorbed layer. In: *Surface Science* 182 (1987), Nr. 1-2, S. 56–68. – DOI 10.1016/0039--6028(87)90088--4
- [100] QUINTO, Dennis T. ; ROBERTSON, W.D.: Identification of Auger spectra from aluminum. In: *Surface Science* 27 (1971), Nr. 3, S. 645–648. – DOI 10.1016/0039--6028(71)90195--6
- [101] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of electron inelastic mean free paths. In: *Surface and Interface Analysis* 37 (2005), Nr. 1, S. 1–14. – DOI 10.1002/sia.1997
- [102] JONA, F.: LEED crystallography. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 11 (1978), Nr. 21, 4271. – DOI 10.1088/0022--3719/11/21/007
- [103] JENNINGS, P. J. ; READ, M. N.: On the choice of surface barrier models for LEED intensity calculations. In: *Surface Science* 41 (1974), Nr. 1, S. 113–124. – DOI 10.1016/0039--6028(74)90299--4
- [104] McRAE, E. G.: Surface-state resonances in low-energy electron diffraction. In: *Surface Science* 25 (1971), Nr. 3, S. 491–512. – DOI 10.1016/0039--6028(71)90139--7
- [105] ZANAZZI, E.: VLEED. Version: 1995 (Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter). In: CHIAROTTI, G. (Hrsg.): *Physics of Solid Surfaces* Bd. 24, C. Berlin : Springer-Verlag, 1995 (Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter). – DOI 10.1007/10086066_18. – ISBN 3–540–56071–8, Kapitel 6.1.1.4.2, S. 43–44
- [106] ORTIZ, E. ; JURADO, J. F. ; VARGAS, R. A.: The specific heat of aludel and chromel alloys near their magnetic transitions. In: *Journal of Alloys and Compounds* 243 (1996), Nr. 1-2, S. 82–84. – DOI 10.1016/S0925--8388(96)02366--3

- [107] CHILDS, G. E. ; ERICKS, L. J. ; POWELL, R. L.: *NBS Monograph*. Bd. 131: *Thermal conductivity of solids at room temperature and below : A review and compilation of the literature*. U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards, 1973
- [108] SLACK, G. A.: Thermal Conductivity of MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, and Fe₃O₄ Crystals from 3° to 300°K. In: *Physical Review* 126 (1962), April, Nr. 2, S. 427–441. – DOI 10.1103/PhysRev.126.427
- [109] STÉPÁN, K.: *Electronically Induced Diffusion of Oxygen on Pt(111)*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2006. – URN urn:nbn:de:hebis:04--z2006--01013
- [110] RASCHKE, M. B.: *Optical second-harmonic investigations of the kinetics of elementary surface reactions on Si(001) and Si(111)*, Technische Universität München, Dissertation, Februar 1999
- [111] SCHUBERT, K.: *Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2007
- [112] ARMBRUST, N.: *Untersuchung der Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen an der neonbedeckten Cu(100)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission*, Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2008
- [113] KREIER, M.: *Schnitt durch ein Photoelectron Spectroscopy Experiment*. Abbildung und PovRay-Quelldatei. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scienta2.jpg>. Version: 0.8, 15. Juni 2009. – Gemeinfrei
- [114] BERTHOLD, W.: *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Bildpotentialzuständen: Winkelabhängigkeit und Entkopplung durch Edeltgasschichten*, Technische Universität München, Dissertation, August 2001. – URN urn:nbn:de:bvb:91--diss2001060112914
- [115] BOGGIO, J. E. ; PLUMB, R. C.: Theory of Formation of Very Thin Oxide Films on Metals. In: *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966), Nr. 3, 1081–1086. – DOI 10.1063/1.1726791

- [116] HART, R. K.: The Oxidation of Aluminium in Dry and Humid Oxygen Atmospheres. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 236 (1956), Juli, Nr. 1204, S. 68–88. – DOI 10.1098/rspa.1956.0113
- [117] JONA, F.: Preparation and properties of clean surfaces of aluminum. In: *Journal of Physics And Chemistry of Solids* 28 (1967), Nr. 11, 2155–2160. – DOI 10.1016/0022--3697(67)90239--9
- [118] MUSKET, R. G. ; McLEAN, W. ; COLMENARES, C. A. ; MAKOWIECKI, D. M. ; SIEKHAUS, W. J.: Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review. In: *Applications of Surface Science* 10 (1982), Nr. 2, 143–207. – DOI 10.1016/0378--5963(82)90142--8
- [119] BEDAIR, S. M. ; HOFMANN, F. ; SMITH, Harold P. Jr.: LEED Studies of Oxygen Adsorption on the (100) Face of Aluminum. In: *Journal of Applied Physics* 39 (1968), Nr. 8, 4026–4028. – DOI 10.1063/1.1656896
- [120] MICHEL, R. ; JOURDAN, C. ; CASTALDI, J. ; DERRIEN, J.: On the initial interaction of oxygen with the (111) and (100) aluminium surfaces. In: *Surface Science* 84 (1979), Nr. 2, L509–L514. – DOI 10.1016/0039--6028(79)90156--0
- [121] MICHEL, R. ; GASTALDI, J. ; ALLASIA, C. ; JOURDAN, C. ; DERRIEN, J.: Initial interaction of oxygen with aluminium single crystal faces: A LEED, AES and work function study. In: *Surface Science* 95 (1980), Nr. 1, 309–320. – DOI 10.1016/0039--6028(80)90144--2
- [122] GREPSTAD, J.K. ; GARTLAND, P.O. ; SLAGSVOLD, B.J.: Anisotropic work function of clean and smooth low-index faces of aluminium. In: *Surface Science* 57 (1976), Nr. 1, 348–362. – DOI 10.1016/0039--6028(76)90187--4
- [123] SCHMID, M. ; HEBENSTREIT, W. ; VARGA, P. ; CRAMPIN, S.: Quantum Wells and Electron Interference Phenomena in Al due to Subsurface Noble Gas Bubbles. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), März, Nr. 13, S. 2298–2301. – DOI 10.1103/PhysRevLett.76.2298
- [124] JENKINS, L. H. ; CHUNG, M. F.: Auger and other characteristic energies in secondary electron spectra from Al surfaces. In: *Surface Science* 28 (1971), Nr. 2, 409–422. – DOI 10.1016/0039--6028(71)90052--5

- [125] ZIMMERMANN, Jonas E.: *Präparation und Charakterisierung einer Al(100)-Oberfläche*, Philipps-Universität Marburg, Bachelorarbeit, April 2011
- [126] BEARDEN, J. A.: X-Ray Wavelengths. In: *Reviews of Modern Physics* 39 (1967), Januar, Nr. 1, S. 78. – DOI 10.1103/RevModPhys.39.78
- [127] LEY, L. ; McFEELY, F. R. ; KOWALCZYK, S. P. ; JENKIN, J. G. ; SHIRLEY, D. A.: Many-body effects in x-ray photoemission from magnesium. In: *Physical Review B* 11 (1975), Januar, Nr. 2, S. 600–612. – DOI 10.1103/PhysRevB.11.600
- [128] BEARDEN, J. A. ; BURR, A. F.: Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. In: *Reviews of Modern Physics* 39 (1967), Januar, Nr. 1, S. 125–142. – DOI 10.1103/RevModPhys.39.125
- [129] BARRIE, A.: X-ray photoelectron spectra of aluminium and oxidised aluminium. In: *Chemical Physics Letters* 19 (1973), Nr. 1, 109–113. – DOI 10.1016/0009--2614(73)87074--5
- [130] FUGGLE, J. C. ; KÄLLNE, E. ; WATSON, L. M. ; FABIAN, D. J.: Electronic structure of aluminum and aluminum-noble-metal alloys studied by soft-x-ray and x-ray photoelectron spectroscopies. In: *Physical Review B* 16 (1977), Juli, Nr. 2, S. 750–761. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.750
- [131] MCGUIRE, G. E. ; SCHWEITZER, G. K. ; CARLSON, T. A.: Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds. In: *Inorganic Chemistry* 12 (1973), Nr. 10, 2450–2453. – DOI 10.1021/ic50128a045
- [132] KITTEL, Charles: *Introduction to solid state physics*. 7. 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, USA : John Wiley & Sons, Inc., 1996. – ISBN 0–471–11181–3
- [133] COOPER, A. S.: Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire. In: *Acta Crystallographica* 15 (1962), Juni, Nr. 6, 578–582. – DOI 10.1107/S0365110X62001474
- [134] FLODSTRÖM, S. A. ; HANSSON, G. V. ; HAGSTRÖM, S. B. M. ; ENDRIZ, J. G.: Photoemission with polarized light from free-electron and transition metals. In: *Surface Science* 53 (1975), Nr. 1, 156–167. – DOI 10.1016/0039--6028(75)90123--5

- [135] POLLAK, R. A. ; LEY, L. ; McFEELY, F. R. ; KOWALCZYK, S. P. ; SHIRLEY, D. A.: Characteristic energy loss structure of solids from x-ray photoemission spectra. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 3 (1974), Nr. 5, 381–398. – DOI 10.1016/0368--2048(74)80022--8
- [136] POWELL, C. J. ; SWAN, J. B.: Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum. In: *Physical Review* 115 (1959), August, Nr. 4, S. 869–875. – DOI 10.1103/PhysRev.115.869
- [137] SULEMAN, M. ; PATTINSON, E. B.: Observation of a plasmon-gain in the fine structure of the aluminium Auger spectrum. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 1 (1971), Nr. 4, L21. <http://stacks.iop.org/0305-4608/1/i=4/a=101>
- [138] BAGCHI, A. ; DUKE, C. B. ; FEIBELMAN, P. J. ; PORTEUS, J. O.: Measurement of Surface-Plasmon Dispersion in Aluminum by Inelastic Low-Energy Electron Diffraction. In: *Physical Review Letters* 27 (1971), Oktober, Nr. 15, S. 998. – DOI 10.1103/PhysRevLett.27.998
- [139] KLOOS, T.: Plasmaschwingungen in Al, Mg, Li, Na und K angeregt durch schnelle Elektronen. In: *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* 265 (1973), 225–238. – DOI 10.1007/BF01397716
- [140] KLOOS, T. ; RAETHER, H.: The dispersion of surface plasmons of Al and Mg. In: *Physics Letters A* 44 (1973), Nr. 3, 157–158. – DOI 10.1016/0375--9601(73)90862--1
- [141] POWELL, C. J. ; SWAN, J. B.: Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminum and Magnesium. In: *Physical Review* 118 (1960), Mai, Nr. 3, S. 640–643. – DOI 10.1103/PhysRev.118.640
- [142] KRAUSE, M. O. ; FERREIRA, J. G.: K X-ray emission spectra of Mg and Al. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 8 (1975), Nr. 12, 2007. – DOI 10.1088/0022--3700/8/12/013
- [143] COSTER, D. ; DRUYVESTEYN, M. J.: Über die Satelliten der Röntgendia-grammlinien. In: *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* 40 (1927), 765–774. – DOI 10.1007/BF01400235
- [144] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV

- range. In: *Surface and Interface Analysis* 43 (2011), März, Nr. 3, S. 689–713.
– DOI {10.1002/sia.3522}
- [145] GARTLAND, P. O.: Adsorption of oxygen on clean single crystal faces of aluminium. In: *Surface Science* 62 (1977), Nr. 1, 183–196. – DOI 10.1016/0039--6028(77)90436--8
- [146] VAN HOVE, M. ; TONG, S. Y. ; STONER, N.: Perturbation calculations of the $c(2 \times 2)$ sodium overlayer structure on Al(001). In: *Surface Science* 54 (1976), Nr. 2, 259–268. – DOI 10.1016/0039--6028(76)90224--7
- [147] KAWANO, H.: Effective Work Functions for Ionic and Electronic Emissions from Mono- and Polycrystalline Surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 83 (2008), S. 1–165. – DOI 10.1016/j.progsurf.2007.11.001. – Erratum [148]
- [148] KAWANO, H.: Erratum zu [147]. In: *Progress in Surface Science* 83 (2008), Nr. 3, 215–215. – DOI 10.1016/j.progsurf.2008.04.001
- [149] EASTMENT, R. M. ; MEE, C. H. B.: Work function measurements on (100), (110) and (111) surfaces of aluminium. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 3 (1973), Nr. 9, 1738. – DOI 10.1088/0305--4608/3/9/016
- [150] HUBER, E. E. Jr. ; KIRK, C. T. Jr.: Work function changes due to the chemisorption of water and oxygen on aluminum. In: *Surface Science* 5 (1966), Nr. 4, 447–465. – DOI 10.1016/0039--6028(66)90041--0
- [151] FGABOLDE: *Setup for interferometric optical autocorrelation*. Abbildung. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Optical-interferometric-autocorrelation-setup.png>. Version: Juni 2007. – Lizenz: Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>, 171 2nd Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA
- [152] BAUSELLS, J. ; ECHENIQUE, P. M. ; FLORES, F.: Effective masses and lifetimes of image states at metal surfaces. In: *Surface Science* 178 (1986), Nr. 1-3, 268–274. – DOI 10.1016/0039--6028(86)90302--X
- [153] GARTLAND, P. O. ; SLAGSVOLD, B. J.: Angular resolved photoemission from intrinsic surface states on Al (100). In: *Solid State Communications* 25 (1978), Nr. 7, 489 - 492. – DOI 10.1016/0038--1098(78)90164--3

- [154] HANSSON, G. V. ; FLODSTRÖM, S. A.: Photoemission from surface states and surface resonances on the (100), (110), and (111) crystal faces of aluminum. In: *Physical Review B* 18 (1978), August, Nr. 4, S. 1562–1571. – DOI 10.1103/PhysRevB.18.1562. – Erratum [177]
- [155] GARCIA, N. ; REIHL, B. ; FRANK, K. H. ; WILLIAMS, A. R.: Image States: Binding Energies, Effective Masses, and Surface Corrugation. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), Februar, Nr. 6, S. 591–594. – DOI 10.1103/PhysRevLett.54.591. – Hinweis: Korrugationseffekt um Faktor 4 zu groß beschrieben [156]
- [156] GIESEN, K. ; HAGE, F. ; HIMPEL, F. J. ; RIESS, H. J. ; STEINMANN, W.: Hydrogenic image-potential states: A critical examination. In: *Physical Review B* 33 (1986), April, Nr. 8, S. 5241–5244. – DOI 10.1103/PhysRevB.33.5241
- [157] ROTH, M. ; FAUSTER, T. ; WEINELT, M.: Scattering of electrons in image-potential states by steps. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 88 (2007), 497–503. – DOI 10.1007/s00339--007--4044--3
- [158] ECHENIQUE, P. M. ; PENDRY, J. B.: Electron-hole pair contributions to the effective mass of electrons at surfaces. In: *Surface Science* 166 (1986), Nr. 1, 69–74. – DOI 10.1016/0039--6028(86)90531--5
- [159] ECHENIQUE, P. M. ; PENDRY, J. B.: Plasmon effects on image states at metal surfaces. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19 (1986), Nr. 27, 5437. <http://stacks.iop.org/0022-3719/19/i=27/a=018>
- [160] NECHAEV, I. A. ; SKLYADNEVA, I. Y. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M. ; CHULKOV, E. V.: Theoretical study of quasiparticle inelastic lifetimes as applied to aluminum. In: *Physical Review B* 78 (2008), August, Nr. 8, S. 085113. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.085113
- [161] DESOUTER-LECOMTE, M. ; CHAPUISAT, X.: Quantum-mechanical statistical theories for chemical reactivity: overlapping resonances. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), 2635–2648. – DOI 10.1039/A808640K
- [162] DESOUTER-LECOMTE, M. ; JACQUES, V.: Avoided overlap between two resonance energies or frequencies: formation of fast and slow decay modes. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 28 (1995), Nr. 15, 3225. – DOI 10.1088/0953--4075/28/15/014

- [163] OKOŁOWICZ, J. ; PŁOSZAJCZAK, M. ; ROTTER, I.: Dynamics of quantum systems embedded in a continuum. In: *Physics Reports* 374 (2003), Nr. 4-5, 271–383. – DOI 10.1016/S0370--1573(02)00366--6
- [164] Norm ISO/IEC 1539 1991. *Fortran 90*
- [165] BYRNE, G. D. ; HINDMARSH, A. C.: Stiff ODE solvers: A review of current and coming attractions. In: *Journal of Computational Physics* 70 (1987), Nr. 1, S. 1–62. – DOI 10.1016/0021--9991(87)90001--5
- [166] HINDMARSH, A. C.: ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers. In: AMES, W. F. (Hrsg.) ; VICHNEVETSKY, R. (Hrsg.): *Scientific Computing* Bd. 1. Amsterdam : Elsevier Science Ltd, Juli 1983. – ISBN 978–04–4486607–3, S. 55–64
- [167] BRANKIN, R. W. ; GLADWELL, I.: *RKSUITE_90*. Softwaremodul. Version: 1.2, Dezember 1995. <http://www.netlib.org/toms/771>. – Quelloffene Freeware
- [168] BRANKIN, R. W. ; DERA, Malvern ; GLADWELL, I.: *rksuite_90*: Fortran 90 Software for Ordinary Differential Equation Initial-Value Problems. In: *ACM Transactions on Mathematical Software* 23 (1997), September, Nr. 3, S. 402–415
- [169] BAR-AD, S. ; KNER, P. ; MARQUEZINI, M. V. ; MUKAMEL, S. ; CHEMLA, D. S.: Quantum Confined Fano Interference. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Februar, Nr. 7, S. 1363–1366. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1363
- [170] GÖGH, N. ; THOMAS, P. ; KUZNETSOVA, I. ; MEIER, T. ; VARGA, I.: Localization of excitons in weakly disordered semiconductor structures: A model study. In: *Annalen der Physik* 18 (2009), Nr. 12, S. 905–909. – DOI 10.1002/andp.200910382
- [171] GÖGH, N.: *Inhomogeneous and homogeneous broadening of excitonic spectra due to disorder*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2009. – URN urn:nbn:de:hebis:04--z2009--05905
- [172] HENELL, M. A. ; WATT, J. M.: Boundary Value Problems. In: HALL, G. (Hrsg.) ; WATT, J. M. (Hrsg.): *Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Oxford : Clarendon Press, 1976, S. 208 ff.

- [173] ROHLEDER, M. ; BERTHOLD, W. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Photoelectron spectroscopy of Ar/Cu(100) interface states. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 88 (2007), 527–534. – DOI 10.1007/s00339--007--4068--8
- [174] GOLDMANN, A. ; DOSE, V. ; BORSTEL, G.: Empty electronic states at the (100), (110), and (111) surfaces of nickel, copper, and silver. In: *Physical Review B* 32 (1985), August, Nr. 4, S. 1971–1980. – DOI 10.1103/PhysRevB.32.1971
- [175] TAKEUCHI, N. ; CHAN, C. T. ; HO, K. M.: Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure. In: *Physical Review B* 43 (1991), Juni, Nr. 17, S. 13899–13906. – DOI 10.1103/PhysRevB.43.13899
- [176] KRASOVSKII, E. E. ; SCHATTKER, W. ; JIŘÍČEK, P. ; VONDRÁČEK, M. ; KRASOVSKÁ, O. V. ; ANTONOV, V. N. ; SHPAK, A. P. ; BARTOŠ, I.: Photoemission from Al(100) and (111): Experiment and ab initio theory. In: *Physical Review B* 78 (2008), Oktober, Nr. 16, S. 165406. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.165406
- [177] HANSSON, G. V. ; FLÖDSTRÖM, S. A.: Erratum zu [154]. In: *Physical Review B* 19 (1979), März, Nr. 6, S. 3329. – DOI 10.1103/PhysRevB.19.3329
- [178] MACHADO, M. ; BERTHOLD, W. ; HÖFER, U. ; CHULKOV, E. V. ; ECHENIQUE, P. M.: Image-potential state lifetimes in Ar/Cu(100). In: *Surface Science* 564 (2004), Nr. 1-3, 87–92. – DOI 10.1016/j.susc.2004.06.163
- [179] ZANGWILL, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge : Cambridge University Press, 1988. – ISBN 0-521-34752-1. – S. 80
- [180] HOFMANN, Ph. ; SØNDERGAARD, Ch. ; AGERGAARD, S. ; HOFFMANN, S. V. ; GAYONE, J. E. ; ZAMPIERI, G. ; LIZZIT, S. ; BARALDI, A.: Unexpected surface sensitivity at high energies in angle-resolved photoemission. In: *Physical Review B* 66 (2002), Dezember, Nr. 24, S. 245422. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.245422
- [181] KEVAN, S. D. ; STOFFEL, N. G. ; SMITH, N. V.: High-resolution angle-resolved photoemission studies of the surface states on Al(111) and Al(001). In: *Physical Review B* 31 (1985), Februar, Nr. 4, S. 1788–1795. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.1788

- [182] SIEROCZYNSKA-WOJAS, B.: External photoelectric effect in Al single crystals. In: *Soviet Physics – Solid State* 10 (1968), Nr. 3, S. 544
- [183] FALIEV, S. V. ; MRYASOV, O. N. ; MATTSSON, T. R.: Quasiparticle self-consistent GW calculation of the work functions of Al(111), Al(100), and Al(110). In: *Physical Review B* 81 (2010), Mai, Nr. 20, S. 205436. – DOI 10.1103/PhysRevB.81.205436
- [184] SFERCO, S. J. ; BLAHA, P. ; SCHWARZ, K.: Deep multilayer relaxations on the Al(001) surface: Ab initio all-electron calculations. In: *Physical Review B* 76 (2007), August, Nr. 7, S. 075428. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.075428
- [185] HÖLZL, J. ; SCHULTE, F. K.: Work Function of Metals. Version: 1979. In: HÖHLER, G. (Hrsg.): *Springer Tracts in Modern Physics* Bd. 85. Berlin : Springer-Verlag, 1979. – DOI 10.1007/BFb0048919. – ISBN 3-540-09266-8, S. 1-150
- [186] NEKOVEE, M. ; INGLESFIELD, J. E.: Threshold Behaviour of Surface Density of States at the Vacuum Level. In: *Europhysics Letters* 19 (1992), Nr. 6, 535. – DOI 10.1209/0295--5075/19/6/016